

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 53-003495

(43)Date of publication of application : 13.01.1978

(51)Int.Cl.

C08F293/00

C08F 2/00

C08F 2/38

C08F214/18

(21)Application number : 51-078030

(71)Applicant : DAIKIN IND LTD

(22)Date of filing : 30.06.1976

(72)Inventor : TATEMOTO MASANAGA  
NAKAGAWA TSUNEO

## (54) PREPARATION OF FLUORINE-CONTAINING POLYMER HAVING PLURALITY OF CHAIN SEGMENTS

(57)Abstract:

PURPOSE: Formation of 2 or more polymer chain segments between carbon-iodine linkages in an iodide compound provides a fluorine-containing polymer having a plurality of chain segments, which could not be prepared by conventional processes.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## ⑫特許公報(B2)

昭58-4728

⑪ Int.Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭⑮公告 昭和58年(1983)1月27日

C 08 F 293/00

7167-4J

2/38

7102-4J

/(C 08 F 293/00  
214/18)

発明の数 1

(全 30 頁)

1

2

⑭含フツ素系多元セグメント化ポリマーの製法

⑮特 願 昭51-78030

⑯出 願 昭51(1976)6月30日

⑰公 開 昭53-3495

⑱昭53(1978)1月13日

⑲発 明 者 建元正祥

茨木市花園2丁目4-18

⑳発 明 者 中川恒夫

茨木市北春日丘1丁目8

㉑出 願 人 ダイキン工業株式会社

大阪市北区梅田1丁目12番39号新

阪急ビル

㉒代 理 人 弁理士 青山 稔

外1名

㉓特許請求の範囲

1 ラジカル発生源および炭素と結合したヨウ素を有するアイオダイド化合物の存在下に、ラジカル重合性の不飽和結合を有するモノマーの少なくとも2種をラジカル重合するに際し、前記アイオダイド化合物の炭素-ヨウ素結合間に少なくとも2種のポリマー鎖セグメントを形成せしめるように前記の各ポリマー鎖セグメントを構成すべきモノマーを逐次重合させて前記ポリマー鎖セグメントの少なくとも1種が含フツ素系ポリマー鎖セグメントである多元セグメント化ポリマーを得ることを特徴とする含フツ素系多元セグメント化ポリマーの製法。

2 アイオダイド化合物がフルオロ炭化水素基またはクロロフルオロ炭化水素基を残基とするものである前記第1項記載の製法。

3 アイオダイド化合物の残基がヨウ素に隣接する炭素上に少なくとも1つのフツ素またはパーフルオロ炭化水素基を有するものである前記第2項記載の方法。

4 アイオダイド化合物の残基が部分的に塩素化されている場合もあるポリフルオロアルキル基お

よび部分的に塩素化されている場合もありシクロアルキル基から選ばれたものである前記第2項記載の製法。

5 ラジカル重合を実質的に停止反応がヨウ素の引抜き反応によつて生じ、ヨウ素の関与する結合以外の結合が反応系内に存在するラジカルの引抜き反応に対して不活性であるとき条件下において行なう前記第1項記載の製法。

6 ラジカル重合を実質的に生成ポリマーのラジカル末端の炭素が少なくとも1つのフツ素またはパーフルオロ炭化水素基を有するとき条件下において行なう前記第1項記載の製法。

7 炭化水素系のモノマーのみからなるポリマー鎖セグメントの重合を含フツ素系のモノマーを含むポリマー鎖セグメントの重合の後で行なう前記第1項記載の製法。

8 ラジカル重合体の不飽和結合を有するモノマーがフルオロオレフィンおよびフルオロオレフィンと共重合してポリマー鎖セグメントを形成する炭化水素系モノマーから選ばれたものである前記第1項記載の製法。

9 ラジカル発生源が光、熱、過酸化物およびアゾ化合物から選ばれたものである前記第1項記載の製法。

10 過剰量のアイオダイド化合物の存在下に重合を行ない目的とする分子量より低い分子量のセグメント化ポリマーを一旦生成し、この時点で未反応のアイオダイド化合物を重合系内から除去し、さらに引抜き所定の分子量に至らしめるまで重合を行なつて最初のポリマー鎖セグメントを形成せしめる前記第1項記載の製法。

11 生成した含フツ素系多元セグメント化ポリマーの末端炭素-ヨウ素結合を炭素-水素結合に変換する前記第1項記載の製法。

12 生成した含フツ素系多元セグメント化ポリマーの末端ヨウ素を不飽和結合を有する基で置換する前記第1項記載の製法。

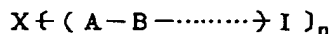
3

## 発明の詳細な説明

本発明は少くとも2種のポリマー鎖セグメントからなり、そのうちの少くとも1種は含フッ素系ポリマー鎖セグメントである多元セグメント化ポリマーの新規な製造方法に関する。

すなわち、本発明は炭素と結合したヨウ素を有するアイオダイド化合物の炭素-ヨウ素結合の反応特性を利用して、その炭素-ヨウ素結合間に少くとも2種のポリマー鎖セグメントを形成する前配合フッ素系多元セグメント化ポリマーの製造方法であつて、ラジカル発生源および前記アイオダイド化合物の存在下にラジカル重合性の不飽和結合を有するモノマーの少くとも2種をラジカル重合するに際し、アイオダイド化合物の炭素-ヨウ素結合間に少くとも2種のポリマー鎖セグメントを形成するように前記の各ポリマー鎖セグメントを構成すべきモノマーを逐次重合させることを特徴とする。

本発明の方法で得られるセグメント化ポリマーの基本的な構造は、模式的に例えば次式で示すことができる：



(式中、Xはアイオダイド化合物からヨウ素を除いた残基、A、B、……はそれぞれポリマー鎖セグメント、Iはヨウ素、nはXの結合手の数を表わす。)

このような構造を有するポリマーは一般にブロックまたはグラフトポリマーと呼ばれる。これらは従来種々の方法で合成されており、たとえばリビングポリマーの製造に採用されている逐次生長法、2種以上のポリマーをカップリングさせるカップリング法、末端官能基を利用した重付加または重縮合法、ポリマー開始剤またはポリマー移動剤によるラジカル重合法などが知られている。これらの方法はいずれも末端に特定の官能基を持ったプレポリマーが必要である一方、このようなポリマーを高純度で合成するには十分な注意を要し、たとえばホモポリマーの副生、分子量分布の広がり等問題点が多い。一方、含フッ素セグメント化ポリマーについては、パーフルオロシクロブテンジアイオダイドとパーフルオロアルキルエーテルジアイオダイドをHgや紫外線を反応促進剤にして脱I<sub>2</sub>カップリングにより低分子量セグメント

4

のブロックテロマーを製造する方法(米国特許第3,900,380号明細書)、ポリ(パーフルオロエーテル)ポリマーオキシドの存在下にエチレン系不飽和化合物を重合してブロック共重合体を製造する方法(特開昭47-6193号明細書)、テトラフルオロエチレンの臭素含有テロマーにエチレンを反応させて共テロマーを製造する方法(特開昭50-30984号明細書)などが知られている。

また、ポリフルオロアルキルアイオダイドをテロゲンとしてラジカル開始剤の存在下にフルオロオレフィン類をテロメリゼーションする方法は良く知られている(たとえば「テロメリゼーション」US Naval Res. Lab. Rept. PB 131930, 英国特許第824,229号明細書など)。

本発明の方法はラジカル的手法によつて行なわれるものでありながら、前記従来のテロメリゼーションとは異なる次に述べるごとき手法によつて達成され、また前記の従来法では得られなかつた分子種の含フッ素系多元セグメント化ポリマーを得ることができる新しい一般的方法を提供する。

すなわち本発明の方法は、前記アイオダイド化合物の炭素-ヨウ素の結合が比較的弱い結合であり、ラジカル発生源によりラジカル的に開裂を起し易く、開裂で生じたラジカルの反応性が高いためラジカル重合性のモノマーの存在下でその付加生長反応を生起せしめることが出来、しかるのちこの連鎖反応はアイオダイド化合物よりヨウ素を引抜く、いわゆる連鎖移動反応により停止を受けはするが、結果的に生ずるポリマー末端とヨウ素の結合が前記アイオダイド化合物の炭素-ヨウ素結合と同様の反応性を有するためにラジカル発生源により再び容易にラジカル化され、他のラジカル重合性のモノマーの存在下にその付加生長反応を行なうことが可能で、あたかもイオン重合における生長リビング末端のごとく高分子のポリマー鎖を継続せしめ得ることができると云う新知見に基づくものである。本発明はこのように従来知られていなかった原理を応用した含フッ素系多元セグメント化ポリマーの新しい製造方法である。

本発明においては、上記原理に基づき、ラジカル重合条件下で、たとえば必要量のaモノマーよりX-(a<sub>p</sub>→I)<sub>n</sub>なる分子量の調節された1

5

元セグメント化ポリマー（プレセグメント化ポリマー）が得られ、次いでモノマーをbに置換することにより $X\{ (a_p - b_q) \}_n$ なる2元セグメント化ポリマーが得られる。なおこれらの式において、aおよびbはそれぞれモノマー単位、pおよびqはそれぞれポリマー鎖セグメントを構成するモノマー単位の数を表わし、X、Iおよびnはそれぞれ前記と同意義である。以下同様にしてモノマーの種類を順次変えて行くことにより、目的とする多元セグメント化ポリマーが得られる。また、個々のポリマー鎖セグメントを形成せしめるに当り、2種類以上のモノマーを使用する場合には、種類が同じでその割合またはその結合様式が異なるだけでもよい。なおまた、各ポリマー鎖セグメントは生成する多元セグメント化ポリマーの全体にわたり、必ずしも相互に常に異なる必要はない。要するに、多元セグメント化ポリマー中に少なくとも2種のポリマー鎖セグメントが存在し、かつ少なくとも1種の含フッ素ポリマー鎖セグメントが存在すればよい。

本発明で使用されるアイオダイド化合物(XI)は、1個あるいは複数個のヨウ素を結合したもので、反応条件下において副反応を起して有効性を失う可能性のない程度に安定でラジカルの攻撃に対してヨウ素の関与する結合以外の結合が実質的に開裂しないものであり、一般にはフルオロまたはクロロフルオロ炭化水素基を有し、好ましくはヨウ素に隣接する炭素が少なくとも1つのフッ素またはパーフルオロ炭化水素基を有するもので、たとえば部分的に塩素化されている場合もあるポリフルオロアルキル基、部分的に塩素化されている場合もあるポリフルオロシクロアルキル基（いずれの基も-O-、-S-、RfN-、-COOH、-SO<sub>3</sub>H、-PO<sub>3</sub>OH等の官能基が結合されることもある）等の残基を含む。また、この残基は、ポリマー鎖であることもあり得る。これらのアイオダイド化合物は公知の方法で得ることができる。またポリマー鎖アイオダイドは、たとえばヨウ素を含む不飽和化合物の重合または共重合、ポリヨウ素化フッ化炭化水素のカップリング、反応性の原子または原子団を含むポリマーのヨウ素化、ポリマーへの連鎖移動反応が起り易い重合系でI<sub>2</sub>の共存下に重合、また重合系内にI<sub>2</sub>またはI<sub>2</sub>を生成しうる化合物、たとえばKI、ROI（Rはア

6

ルキル基）等の存在下にポリマー鎖セグメントを構成するモノマーを重合する方法などにより、任意の位置に、任意の個数のヨウ素を導入したものとして製造される。

アイオダイド化合物としてはモノヨウドパーフルオロメタン、モノヨウドパーフルオロエタン、モノヨウドパーフルオロプロパン、モノヨウドパーフルオロブタン〔たとえば2-ヨウドパーフルオロブタン、1-ヨウドパーフルオロ(1,1-ジメチルエタン)〕、モノヨウドパーフルオロペンタン〔たとえば1-ヨウドパーフルオロ(4-メチルブタン)〕、1-ヨウドパーフルオロ-n-ノナン、モノヨウドパーフルオロシクロブタン、2-ヨウドパーフルオロ(1-シクロブチル)エタン、モノヨウドパーフルオロシクロヘキサン、モノヨウドトリフルオロシクロブタン、モノヨウドジフルオロメタン、モノヨウドモノフルオロメタン、2-ヨウド-1-ハイドロパーフルオロエタン、3-ヨウド-1-ハイドロパーフルオロプロパン、モノヨウドモノクロロジフルオロメタン、モノヨウドジクロロモノフルオロメタン、2-ヨウド-1,2-ジクロロ-1,1,2-トリフルオロエタン、4-ヨウド-1,2-ジクロロパーフルオロブタン、6-ヨウド-1,2-ジクロロパーフルオロヘキサン、4-ヨウド-1,2,4-トリクロロパーフルオロブタン、1-ヨウド-2,2-ジハイドロパーフルオロプロパン、1-ヨウド-2-ハイドロパーフルオロプロパン、モノヨウドトリフルオロエチレン、3-ヨウドパーフルオロプロペン-1、4-ヨウドパーフルオロペンテン-1、4-ヨウド-5-クロロパーフルオロペンテン-1、2-ヨウドパーフルオロ(1-シクロブチニル)エタン、1,3-ジヨウドパーフルオロ-n-プロパン、1,4-ジヨウドパーフルオロ-n-ブタン、1,3-ジヨウド-2-クロロパーフルオロ-n-プロパン、1,5-ジヨウド-2,4-ジクロロパーフルオロ-n-ペンタン、1,7-ジヨウドパーフルオロ-n-オクタン、1-ヨウドパーフルオロデカン、1,12-ジヨウドパーフルオロドデカン、1,16-ジヨウドパーフルオロヘキサデカン、1,2-ジ(ヨウドジフルオロメチル)パーフルオロシクロブタン、2-ヨウド-1,1,1-トリフルオロエタン、1-ヨウド-1-ハイドロパーフルオ

7

ロ(2-メチルエタン)、2-ヨウドー2, 2-ジクロロー1, 1, 1-トリフルオロエタン、2-ヨウドー2-クロロー1, 1, 1-トリフルオロエタン、2-ヨウドーパーフルオロエチルパーフルオロビニルエーテル、2-ヨウドーパーフルオロエチルパーフルオロイソプロピルエーテル、3-ヨウドー2-クロロパーフルオロブチルパーフルオロメチルチオエーテル、3-ヨウドー4-クロロパーフルオロ酪酸などが例示される。

一般に、アイオダイド化合物として好ましいものは、炭素数1~16(好ましくは炭素数1~8)のパーハロ炭化水素であつて、そのハロゲン原子の少くとも1個(好ましくは相互に隣接する2個の炭素原子上において1個のみ)がヨウ素原子であり、他のハロゲン原子がフッ素原子またはフッ素原子と塩素原子から成るもの(ただし、塩素原子が存在する場合、その数はフッ素原子の数よりも多いことはなく、かつ1個の炭素原子上には1個を超える塩素原子が存在することはない。)である。ただし、該アイオダイド化合物は、その何れか2個の炭素原子間に酸素原子(-O-)を有することもあり、また、 $-CF_2H$ または $-CF_2$ で表わされる置換分を有することのできるものである。

上記パーハロ炭化水素中のヨウ素原子の数は1個または2個であることが好ましいが、必ずしもこれに限定されるものではない。パーハロ炭化水素が $-CF_2$ を有する場合の如く、全体として不飽和性のものである場合は、それ自体重合性であり、ラジカル重合反応に預る。従つて、不飽和性のパーハロ炭化水素、すなわち不飽和性のアイオダイド化合物は、そのC-I結合がラジカル重合反応の連鎖開始に預ると同時に、また不飽和結合が、ポリマー鎖セグメント形成のためのモノマーとしても役立つものである。それ故、そのようなアイ

オダイド化合物を使用した場合には、得られた含フッ素セグメント化ポリマーは多少とも複雑な構造を持つこととなる。また、前記のポリマー鎖セグメントA, B, ...を構成するモノマーとしては、ラジカル的に重合可能な不飽和結合を有する化合物の単独もしくは混合であつて、好ましくはフルオロオレフィン類、たとえばテトラフルオロエチレン、トリフルオロエチレン、ビニリデンフルオライド、ビニルフル

8

オライド、クロロトリフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、ペンタフルオロプロピレン、パーフルオロシクロブテン、パーフルオロ(メチレンシクロプロパン)、パーフルオロアレン、トリフルオロスチレン、パーフルオロスチレン、パーフルオロビニルエーテル類(たとえばパーフルオロ(メチルビニルエーテル))、パーフルオロ(エチルビニルエーテル)、パーフルオロ(プロピルビニルエーテル)、パーフルオロアクリル酸、パーフルオロビニル酢酸、パーフルオロ(3-ビニルオキシプロピオン酸)、パーフルオロ[2-(2-フルオロスルホニルエトキシ)プロピルビニルエーテル]、ポリフルオロジエン類などが例示される。一般には、式： $CF_2=CXY$ で示される含フッ素不飽和重合性モノマーが好んで使用される。ここに、Xは水素原子またはフッ素原子を表わし、Xが水素原子である場合にはYは水素原子であり、Xがフッ素原子である場合にはYは水素原子、塩素原子、フッ素原子、トリフルオロメチル基、ジフルオロメチル基、炭素数1~3のパーフルオロアルコキシ基、式：

$-(CF_2)_mCOOM$ (式中、mは0~3の整数、Mは水素、ナトリウムまたはカリウムである。)で示される基または式： $-(OCF_2)_p-$

$(OCF_2CF_2)_q-(OCF_2CF(CF_3))_r-Z$ (式中、Zは $-COF$ 、 $-COOM$ 、 $-SO_2F$ または $-SO_3M$ 、Mは前記と同意義、p, qおよびrはそれぞれ0~3の整数であるがそれらのうちの少くとも1個は0ではない。)で示される基である。また、これらフルオロオレフィン類と共重合して適当なポリマー鎖セグメントを形成し得る炭化水素系モノマー(好ましくは炭素数2~8)としてエチレン、プロピレン、ブテン、カルボン酸、ビニルエステル(たとえば酢酸ビニル)、ビニルエーテル(たとえばメチルビニルエーテル)などが例示される。また、炭化水素系モノマーの単独、またはそれらの組合せのみからなるポリマー鎖セグメントを連結せしめることも可能であつて、そのためのモノマーとしては上述の炭化水素系モノマー以外にアクリル系不飽和化合物類(たとえばアクリル酸、メタアクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタアクリル酸メチル、メタアクリル酸エチル、メタアクリル酸ブチル)、スチレン、塩化ビニルなどのモノ

9

10

ノマーが使用可能である。前記のフルオロオレフィン類またはフルオロオレフィン類と炭化水素系モノマーとから得られるポリマー鎖の炭素-フッ素以外の結合はフッ素の電子吸引効果が及ぶ構造範囲において、ヨウ素が関与する結合の例外を除いて重合時一般に連鎖移動反応を起し難いので本発明の実施に好都合である。フッ素のかゝる効果としては一般にその結合する炭素から3~4個までの炭素との結合、たとえば炭素-水素の結合をラジカルの攻撃に対して補強し得ることが認められる。

本発明のラジカル重合は、停止反応がヨウ素の引抜反応によつて生起し、ヨウ素の関与する結合以外の結合が反応系内に存在するラジカルの引抜反応に対して不活性、すなわち連鎖移動反応がヨウ素の関与する結合以外の結合で発生しないことが実質的に必要である。かゝる要件を実質的に満たさないときは、目的とする多元セグメント化ポリマーとは異なる分子種のポリマー、すなわちヨウ素を含まないポリマー、目的としない枝分れ構造のポリマーなど種々の分子種のポリマーの混合物が生成する傾向にあるので一般に望ましくない。上記の要件を満たすために、最も望ましくはラジカル重合が実質的に生成ポリマーのラジカル末端の炭素が少くとも1つのフッ素またはパーフルオロ炭化水素基を有するとき条件下に行なわれる。

本発明の方法において、上述の連鎖移動反応性に関する目安としては連鎖移動定数が利用される。本発明のラジカル重合において生起する移動反応は一般に次の①~④の如くである。

種 類	連鎖移動定数	R
①モノマーへの移動	$C_M$	$C_M$
②ポリマーへの移動 (ヨウ素の関与しない結合)	$C_P$	$C_P \times \frac{[P]}{[M]}$
③溶媒への移動	$C_S$	$C_S \times \frac{[S]}{[M]}$
④その他の添加剤への移動	$C_A$	$C_A \times \frac{[A]}{[M]}$

注：[P]：重合の場合でのポリマーの濃度

[M]：重合の場合でのモノマーの濃度

[A]：重合の場合での添加剤の濃度

R：連鎖移動反応の対生長反応速度比  
本発明においては、上記の速度比Rについて

$$\Sigma R = 0 \quad \text{..... (1)}$$

$$\Sigma R < \frac{1}{P} \quad \text{..... (2)}$$

であることが望ましい。(ただしPは目的とするセグメント化ポリマーの重合度)

すなわち、本発明においては上記(1)および(2)式を実質的に満足するようにモノマー、ポリマー(アイオダイド化合物またはそれから誘導されたプレセグメント化ポリマーをも含む)、溶媒、その他の添加剤の種類もしくは濃度を設定すべきである。

連鎖移動定数については種々の方法で種々の物質について測定されており、たとえば「Free Radical Telomerization」(Charles M. Starks, Academic Press(1974))に詳述されている。また、必要に応じて、適当な方法で測定することができ、たとえば有機合成化学協会主催：F化学討論会の予稿集、115~118頁(昭和47年度発表)に述べられている方法などが用いられる。

また、炭素-ヨウ素結合の連鎖移動性はポリマーの重合度Pによつて変化するのを常とし、一般にPの増大と共に増大するものと逆に低下するものがある。本発明のセグメント化ポリマーの分子量分布を揃えるために前者のケースが好ましいことは言うまでもない。

本発明の多元セグメント化ポリマーを必要なだけ純粋に得るためには、上述の要素が最大のポイントとなるが、この他場合によつてはこれら連鎖移動反応以外にラジカル同志の結合反応によつてヨウ素の結合していない分子が生成し、これはラジカル濃度の相対的上昇による動力学的要因以外に本質的に非常に起り易い種類のラジカルが存在するため、たとえばクロロトリフルオロエチレンの如きモノマーは非常にこの反応を生起し易いので動力学的要素に注意する。

本発明における各ポリマー鎖セグメントの形成順位は炭化水素系モノマーを除いて自由に選択できるが、次のような場合は避けるべきである。たとえば①先のポリマー鎖セグメントにおける末端

11

ヨウ素結合の移動定数が次のポリマー鎖セグメントの重合系において極端に小なる場合、②先のポリマー鎖セグメントの末端ヨウ素結合より生じたポリマー鎖セグメントのラジカルによる次のセグメントの重合系の開始速度が極端に遅い場合（たとえばスチレンのプレセグメントへのテトラフルオロエチレンの重合）、また③先のポリマー鎖セグメントの末端ヨウ素結合以外の結合の関与する移動反応が次のポリマー鎖セグメントの重合系において極端に起り易くなる場合（たとえば炭化水素系のプレセグメント化ポリマーへのフルオロオレフィンの重合）であり、いずれも移動反応に関する前記の(1)および(2)式の条件を満足しない。

一般にフッ素を含有するポリマー鎖セグメントと炭化水素系モノマーを含有するポリマー鎖セグメントを結合する場合には前者を先に行い、後者を後から行うことが好ましい。逆に行うと、非常に重合速度を低下する。

また、重合中に非常に結晶化を起し易い、たとえばテトラフルオロエチレンなどからなるポリマー鎖セグメントを含有する場合には末端ヨウ素結合が結晶中にうめ込まれることがある結果、ポリマー鎖セグメント間の結合が起り難くなる場合がある。このような場合もモノマー形成順位を逆に行うとよい場合もあるが、さらに結晶化が進まない程度に膨潤するような溶剤の存在下に重合を行うと有効に行い得る。

本発明の方法はラジカル反応であり、末端ヨウ素結合の解裂によつてラジカルを生成せしめることが必要である。これには、通常ラジカル開始源が用いられ、最も好ましいのは光あるいは熱によるヨウ素結合の選択的解裂であり、光としては赤外～紫外領域、就中化学紫外線を含まない程度のものが最良である。化学紫外線はヨウ素結合以外の結合からもラジカルを生成することがあり、必ずしも理想的ではない。熱のみで開始する場合は少くとも100℃以上、好ましくは200℃以上の温度が必要である。イオン化放射線も使用できるが、本来無差別にラジカルを生成し易く好ましくない。

これらのラジカル開始剤は、それ自体への連鎖移動反応が実質的に生起せず、反応条件下に速度の分解速度を示すもので、無機または有機の過酸化物、アゾ化合物、有機金属化合物、金属等が重

12

合の形態により適宜選択して使用され得るが、有機金属化合物および金属はヨウ素以外をも引抜いてラジカルを生成することもあり、特に好ましいものとはいえない。これらの例としては、過硫酸塩、過酸化水素、 $(R_fCO)_2O_2$ 、 $R_fOOR_f$ 、 $R_fC(O)OOR_f$ 、 $(R_f)_3COOC(O)OC(R_f)_3$ 、 $N_2F_2$ 、 $R_f-N=N-R_f$ 、 $HgR_{f2}$ 、 $Li$ 、 $K$ 、 $Na$ 、 $Mg$ 、 $Zn$ 、 $Hg$ 、 $Al$ 等がある。 $(R_f$ :ポリフルオロアルキル基)しかしこれらのラジカル開始剤を用いるときはラジカル開始種として開始剤ラジカルも関与してくるのでその動力学的連鎖長が各セグメント連鎖長より充分大となる様なものを選択し、すなわち1個の開始剤ラジカルからできるだけ多くのポリマー分子を形成することが必要で、かつその様な動力学的な考慮をした重合条件下に実施する。

すなわち、そのためには開始剤濃度はでき得る限り低く保ち、ラジカル間結合停止をできるだけ抑制し、しかして末端ヨウ素の結合への連鎖移動と生成ラジカルへのモノマーの連鎖成長反応を優先させることが必要である。また、開始剤自体が連鎖移動剤としての活性を有する場合は前述のごとき連鎖移動定数の考慮を行なう必要があることは言うまでもない。

本発明の反応において、アイオダイド化合物（ポリマー鎖アイオダイドを含む）とモノマーとの量的な関係は、基本的には、連鎖移動剤の添加によりポリマーの分子量調節を行なう通常の方法におけると同様であつて、生成するセグメント化ポリマーが所定の高分子量を有するように、重合系におけるアイオダイド化合物の連鎖移動定数を指標として決定すればよい。たとえば、アイオダイド化合物の連鎖移動定数が非常に大きな値のときは、事実上重合反応のきわめて初期においてアイオダイド化合物のほとんどがポリマーに結合されるから、本発明の前記の原理に従い鎖長を所定の分子量まで延長すればよい。一方上記の連鎖移動定数が比較的小さな値のときは、炭素-ヨウ素結合への連鎖移動以外の反応による停止反応の生起するのを避けるため、特に第1セグメント化ポリマーの重合において有効であるが、まず、過剰量のアイオダイド化合物の存在下に重合を行ない、目的とする分子量より低い分子量のセグメント化ポリマーを一旦生成し、この時点で未反応のアイ

オダイド化合物を除去し、さらに引続き重合を継続して所定の分子量に至らしめる方法が採用できる。また、分子量分布の小さいセグメント化ポリマーを得るためには、一般にこの様な逐次重合法が有効な場合が多い。

重合温度は、ラジカル反応が生じし、生成ポリマー鎖の熱分解が起こらない範囲であれば自由に選択できるが、通常 $-20 \sim 150^{\circ}\text{C}$ 程度の重合温度が有利に採用される。ただし、ラジカル開始源として熱を用いるときは、さらに高温が採用され、 $250^{\circ}\text{C}$ 程度の温度が必要となることもある。

重合圧力は何ら制限されないが一般に重合に関与するモノマーの自生圧力以下の圧力が採用される。しかし、連鎖生長反応が超高压でなければ生じしない場合(たとえば、ヘキサフルオロプロピレン、ホモポリマーまたはヘキサフルオロプロピレンの割合が大きいヘキサフルオロプロピレン/テトラフルオロエチレン共重合体の重合などの場合)には、数千気圧を要することもあるし、またモノマーが反応条件下で非揮発性のものにあつては事実上加圧を要しないので、一概にその範囲を設定できない。

ラジカル重合を行う形態として塊状、溶液、懸濁、乳化等があり、どの形態でも行い得るし、各セグメント毎に形態を異にする方法も採り得る。しかし、前述のごとく末端ヨウ素の結合への連鎖多動とモノマーの付加成長反応のみが優先的に起る条件であることが必須で種々の重合系内の不均一性が原因でこの条件がくずれる場合は不適である。このことは枝分れ構造が主体となるグラフト構造におけるよりはブロック構造における方が遙かに厳密に考えられるべきである。重合系の均一性に鑑み、最も好ましいのは乳化重合系の場合であつて、次いで実質的にラジカル攻撃に対して不活性な溶媒の存在下における溶液重合、懸濁重合の形態が好ましい。溶液重合の溶媒としては勿論連鎖移動の起り難いものがよく、たとえばフルオロ化合物、たとえば  $\text{F} \begin{array}{l} \diagup \text{CF}_3 \\ \diagdown \text{CF}_3 \end{array}$ ,  $\text{CF}_2\text{C}\ell\text{CF}_2\text{C}\ell$ ,  $\text{CF}_2\text{C}\ell\text{CFC}\ell_2$ ,  $\text{H}(\text{CF}_2)_n\text{H}$ ,  $\text{F} \begin{array}{c} \text{---} \end{array} \text{F}$ ,  $\text{CF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{F}_4\text{O})_n\text{CF}_2\text{CF}_3$ ,  $\text{N}(\text{C}_4\text{F}_9)_3$  等のときものは有利に使用できる。

乳化重合の形態で行う場合には一般に乳化剤を

使用することが好ましい。初めに形成されたポリマー鎖セグメントが構造的に界面活性効果を有する場合、すなわち、生成する粒子と相互に合一する作用を抑制する官能基、たとえば後述の親水基を有する際にはその作用がその後のセグメント形成にも影響力を有する限りにおいて乳化剤は使用しなくて良い(たとえば界面化学的に適度の親水基 $-\text{COOM}$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{SO}_3\text{M}$  ( $\text{M}: \text{H}$ , 金属、その他のカチオン)を適度の位置に含有する場合)。

10 乳化剤もその他の添加剤として既述(1), (2)の条件を満足する必要がある、これを満足するものは使用できるがフツ素を含有するモノマー系の重合に際してはこの見地から含フツ素系の乳化剤、たとえば含フツ素カルボン酸、含フツ素スルホン酸等の塩類は有効に使用できる。乳化剤の添加は最初に必要な量を添加しておくこともできるが、場合によつては逐次適量づつ連続的または断続的に追加する方法もとる得る。これは乳化状態にあるポリマー粒子の安定性との関連においてそれぞれ

20 の場合で決定されるべきものである。  
この際最も注意すべきことは過剰量の乳化剤が存在する場合には目的とするセグメント化ポリマー以外の分子種の新しい粒子が形成されることがあるので、必要な乳化剤量は一概に規定できないが、一般に水に対して $0 \sim 5$ 重量%程度であり、ある程度はその分子占有面積と乳化状態にあるポリマーの全表面積との関連で決定できるものであるが、通常は経験的に決定される。その他乳化安定剤として有効な化学物質の使用は許容できるが、これも既述(1), (2)の条件を満足するものであることが必要である。フツ素を含有するモノマーの重合に際しては、パーフルオロあるいは部分的にフツ素化された化合物で重合条件において液体の化合物(たとえば  $\text{C}\ell(\text{CF}_2\text{CFC}\ell)_n\text{C}\ell$ ,

35  $\text{H}(\text{CF}_2)_n\text{C}\ell$ ,  $\text{F} \begin{array}{c} \text{---} \end{array} \text{F}$ ,  $\text{F} \begin{array}{l} \diagup \text{CF}_3 \\ \diagdown \text{CF}_3 \end{array}$  が一般に有効に使用できる。

なお、第一セグメントポリマーの調整に際して、多量のアイオダイド化合物を使用する場合には、40 ポリマーの粒子数が極端に減少して重合速度の低下およびポリマーの凝析を起すことがあるので、反応系に予め第一セグメントを構成するモノマーから成る適切な粒子数の種ポリマーを存在させることによつて解決される。

15

本発明の方法で得られる多元セグメント化ポリマーは末端にヨウ素を結合しているが、この末端ヨウ素は安定化または反応性付与のために通常の反応により他の原子または原子団に誘導せしめられる。たとえば、水素、フッ素、塩素、臭素等の原子、アルキル基、チオアルキル基、シリル基、含フッ素アルキル基等の原子団を有する化合物との反応によるこれら原子または原子団への置換、ラジカル重合性の不飽和結合を有する化合物（たとえばアリルアルコール、 $\alpha$ -メチルスチレン、ジアリルフタレート、テトラアリルピロメリテート）への付加、またこれら付加体のカップリングによる相互結合体の生成、さらには隣接する結合との相互反応の結果生ずる誘導体（たとえば末端  $\sim\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{I}$ 、 $\sim\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$  等の脱HI反応による  $\sim\text{CH}=\text{CF}_2$ 、

$\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ）の生成等が例示される。

以上詳述したようにして得られる本発明の含フッ素系多元セグメント化ポリマーは種々の興味ある性質を示す。一般にポリマーの性質はその繰返し単位の組成、付加形式、立体規則性、分子量およびその分布および枝分れ等の一次構造によるが、同時にまたその結晶化度、結晶形、結晶の大きさ、結晶の分布状態、配向性等の高次構造によっても著しく影響を受ける。

本発明のセグメント化ポリマーは2種以上のポリマー鎖セグメントが化学的に結合するという一次構造上の特長故に種々の興味ある物性上の特色および実用的有用性がもたらされる。すなわち、この一次構造に基づく結果として、本来相溶性のないポリマー鎖セグメント同志でさえ、融解および溶液等の液体状態において相溶化されることとなり、相分離が起らないこと、また固体状態においては、ポリマー分子のオーダーでのミクロ相分離構造が規制され、その結果非常に規則的に配列されることとなり、一般のブレンド手法では達しうべくもない高次構造を構成することができる。

以下上述の効果より派生する本発明にかゝる多元セグメント化ポリマーの種々の特性を具体的に説明する。

#### 1. 補強特性

一般に硬いが脆いタイプのポリマーに可撓性、耐衝撃性を付与するために、軟質またはゴム質のポリマー鎖セグメントが導入される。たとえ

16

ば、本来固くて脆い低分子量のポリフッ化ビニリデンにフッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレンコポリマーのゴムセグメントを結合させることにより可撓性のある伸度の大なるポリマーに変質させることができる。また、ヘキサフルオロプロピレン／テトラフルオロエチレンコポリマー、テトラフルオロエチレン／エチレンコポリマー等の本来脆い性質のポリマーにパーフルオロアルキルビニルエーテル／テトラフルオロエチレン／ビニリデンフルオリドコポリマーゴムセグメントを結合させることにより、実用に供しうる程度の靱性を付与することが可能である。

このように脆性の改良された多元セグメント化ポリマーには、次のものが包含される：

2 または3個のポリマー鎖セグメントから成る連鎖と、該連鎖の一端に存在するヨウ素原子ならびに該連鎖の他端に存在するアイオダイド化合物から少くとも1個のヨウ素原子を除いた残基から成り、

前記ポリマー鎖セグメントの1個は(1)ビニリデンフルオリド／ヘキサフルオロプロピレンまたはペンタフルオロプロピレン／テトラフルオロプロピレン（モル比45～90：5～50：0～35）ポリマーおよび(2)パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）（アルキルの炭素数は1～3）／テトラフルオロエチレン／ビニリデンフルオリド（モル比15～75：0～85：0～85）ポリマーから選択された、分子量30,000～60,000のエラストマー性ポリマー鎖セグメントであり、

前記ポリマー鎖セグメントの残余は(3)ビニリデンフルオリド／テトラフルオロエチレン（モル比30～100：0～70）ポリマー、(4)テトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロプロピレン（モル比50～100：0～50）ポリマーおよび(5)テトラフルオロエチレン／エチレン（モル比40～60：40～60）ポリマーから選択された、分子量100,000～800,000の非エラストマー性ポリマー鎖セグメントであり、

エラストマー性ポリマー鎖セグメントと非エラストマー性ポリマー鎖セグメントの重量比が5～60：40～95であるもの。

17

## 2. 複合特性

一般に異なる二種以上のポリマーの性質を兼ね備えたポリマーとしては、たとえば各々のポリマーのブレンドまたはその各々のモノマーのランダム共重合等によつて得られるが、本発明の方法で得られる多元セグメント化ポリマーは前述のごとく特にブレンド手法では達成不可能なミクロブレンド状態となし得るので、たとえば以下のような全く予期できない効果を生ずることがある。すなわち、テトラフルオロエチレン／ビニリデンフルオライドコポリマーに1.で述べたようなゴム質セグメントを結合した場合、ロールかけによつて透明で強度の非常に大なる軟質シートを得ることができる。これはデンス・メンブランとして選択的透過膜等に使用できし、このセグメント化ポリマーに上記ゴム質セグメントと同じゴムをブレンドし、同様に成型したシートからアセトン等の溶剤でブレンドしたゴム成分を抽出することにより微細孔径を有する半透膜または限外透過膜を得ることができる。またフツ化ビニリデンとパーフルオロ（ビニル酢酸）のコポリマーは同酸の含有量が25モル％以上で水溶性の強高分子電解質であるが、これにポリテトラフルオロエチレン、ポリフツ化ビニリデン等のセグメントを結合させることにより、前述と同様の透明シートを得ることができ、同時に高分子強電解質としての性質を兼ね備えた水に対して適度に膨潤性はあるが溶解しないイオン交換膜あるいは電解隔膜を得ることができる。さらにまたポリ（トリフルオロスチレン）にポリテトラフルオロエチレンのセグメントまたはパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）とテトラフルオロエチレンとのコポリマーセグメントを結合して得られるセグメント化ポリマーを熱ロールで成型して得られるフィルムはポリ（トリフルオロスチレン）ホモポリマーより耐脆性が秀れており、これを無水硫酸と反応して有用なイオン交換膜を得ることができる。また前記親水性基を有するポリマーは電解質の存在により急速に収縮し、電解質濃度を低下させることにより伸長するという、いわゆる可逆的なメカノケミカル系を構成することができる。

上記した複合特性を備えた多元セグメント化

18

ポリマーの代表例として、次のものを挙げる事が出来る：

2または3個のポリマー鎖セグメントから成る連鎖と、該連鎖の一端に存在するヨウ素原子ならびに該連鎖の他端に存在するアイオダイド化合物から少なくとも1個のヨウ素原子を除いた残基から成り、

前記ポリマー鎖セグメントの1個は(1)ビニリデンフルオライド／ヘキサフルオロプロピレンまたはペンタフルオロプロピレン／テトラフルオロプロピレン（モル比45～90：5～50：0～35）ポリマーおよび(2)パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）（アルキルの炭素数は1～3）／テトラフルオロエチレン／ビニリデンフルオライド（モル比15～75：0～85：0～85）ポリマーから選択された、分子量30,000～1,200,000のエラストマー性ポリマー鎖セグメントであり、

前記ポリマー鎖セグメントの残余は(3)ビニリデンフルオライド／テトラフルオロエチレン（モル比30～100：0～70）ポリマー、(4)テトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロプロピレン（モル比50～100：0～50）ポリマーおよび(5)テトラフルオロエチレン／エチレン（モル比40～60：40～60）ポリマーから選択された、分子量30,000～10,000,000の非エラストマー性ポリマー鎖セグメントであり、

エラストマー性ポリマー鎖セグメントと非エラストマー性ポリマー鎖セグメントの重量比が10～95：5～90であるもの。

## 3. "サーモラスティック"特性

ゴム質セグメントの両側に硬質セグメントを結合したブロックポリマーは一般に熱可塑性のゴムとして知られている。本発明においては、たとえばゴム質セグメントとしてフツ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン、フツ化ビニリデン／テトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロ（メチルビニルエーテル）、パーフルオロ（エチルビニルエーテル）またはパーフルオロ（プロピルビニルエーテル）／テトラフルオロエチレン／ビニリデンフルオライド、トリフルオロニトロソメタン／テトラフルオロエチレン、テトラフルオロエ

19

チレン／プロピレン、ヘキサフルオロプロピレン／エチレン、トリフルオロエチレン／ヘキサフルオロプロピレン、フッ化ビニリデン／ペンタフルオロプロピレン、フッ化ビニル／ヘキサフルオロプロピレン等のコポリマーを、硬質セグメントとしてポリフッ化ビニリデン、エチレン／テトラフルオロエチレンコポリマー、ポリテトラフルオロエチレン、フッ化ビニリデン／テトラフルオロエチレンコポリマー、ポリスチレン等を各々選択することにより有用な熱可塑性のゴムが得られる。また、本発明の方法で得られるセグメント化ポリマーは前述したように分子末端に炭素—ヨウ素結合を有しているので、通常、単に過酸化剤、炭化水素などの存在下に処理し、炭素—水素結合その他にして安定化するものであるが、上述のサーモラステイツクなポリマーでは、また、アリルアルフル、グリシジルメタクリレート、テトラアリルトリメリレート等をその末端に反応させて官能基を導入し、その反応性を利用して架橋性を改良することが

上記した熱可塑性ゴムとして有用な多元ポリセグメント化ポリマーには、たとえば次のものが包含される：

2 または3個のポリマー鎖セグメントから成る連鎖と、該連鎖の一端に存在するヨウ素原子ならびに該連鎖の他端に存在するアイオダイド化合物から少くとも1個のヨウ素原子を除いた残基から成り、

前記ポリマー鎖セグメントの1個は(1)ビニリデンフルオリド／ヘキサフルオロプロピレンまたはペンタフルオロプロピレン／テトラフルオロエチレン（モル比45～90：5～50：0～35）ポリマーおよび(2)パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）（アルキル基の炭素数は1～3）／テトラフルオロエチレン／ビニリデンフルオリド（モル比15～75：0～85：0～85）ポリマーから選択された、分子量30,000～1,200,000エラストマー性ポリマー鎖セグメントであり、

前記ポリマー鎖セグメントの残基は(3)ビニリデンフルオリド／テトラフルオロエチレン（モル比0～100：0～100）ポリマーおよび(4)エチレン／テトラフルオロエチレン（モ

20

ル比40～60：40～60）ポリマーから選択された、分子量10,000～400,000の非エラストマー性ポリマー鎖セグメントであり、

エラストマー性ポリマー鎖セグメントと非エラストマー性ポリマー鎖セグメントの重量比が40～95：5～60であるもの。

#### 4. 機能の分担特性

各機能が異なる各セグメントよりなるセグメント化ポリマーでは、ランダム共重合体の場合と異なり、複数の機能を各セグメントで分担して持たせることができ、それによつて有用な性質をもたらすことが可能となる。たとえば前述の2および3におけるイオン交換膜および「サーモラステイツク」の場合もこれに該当するが、その他ポリフッ化ビニリデンのセグメントにポリメチルメタクリレートのセグメントを結合したセグメント化ポリマーは、ポリメチルメタクリレートが溶解する溶剤に溶解するという一次的な効果の他に、ポリフッ化ビニリデンのセグメントに基く耐候性、耐薬品性等の機能を有し、また基材に対しポリメチルメタクリレートのセグメントに基く好ましい基材との接着性を有し、そのため塗料として有用なものである。またフッ化ビニリデン／パーフルオロ（ビニル酢酸）コポリマーセグメントにヘキサフルオロプロピレン／テトラフルオロエチレンコポリマーのセグメントを結合したセグメント化ポリマーはヘキサフルオロプロピレン／テトラフルオロエチレンコポリマーと、金属またはガラス等との接着性を有し、接着剤として有用である。さらにまた、フッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレンコポリマーゴムセグメントとアクリル酸の1，1—ジヒドロパーフルオロヘプチルアルコールエステルポリマーのセグメントとが結合したセグメント化ポリマーは軟質で撥水撥油効果をも兼ね備え、良好な基材付着性を有する材料を提供する。

上記の如き機能の分担特性の認められる、代表的な多元セグメント化ポリマーとして、次のものを例示することができる：

2 または3個のポリマー鎖セグメントから成る連鎖と、該連鎖の一端に存在するヨウ素原子ならびに該連鎖の他端に存在するアイオダイド化合物から少くとも1個のヨウ素原子を除いた

21

残基から成り、

前記ポリマー鎖セグメントの1個は(1)ビニリデンフルオリド/ヘキサフルオロプロピレン/テトラフルオロエチレン(モル比0~100:0~50:0~100)ポリマーから選択され、分子量30,000~1,200,000のポリマー鎖セグメント〔A〕であり、前記ポリマー鎖セグメントの残余は(2)メチルメタアクリレート/これと共重合しうる少くとも1種のモノマー(モル比50~100:0~50)ポリマー、(3)スチレン/これと共重合しうる少くとも1種のモノマー(モル比50~100:0~50)ポリマーおよび(4)ビニルクロライド/これと共重合しうる少くとも1種のモノマー(モル比50~100:0~50)ポリマーから選択された分子量10,000~100,000のポリマー鎖セグメント〔B〕であり、

ポリマー鎖セグメント〔A〕とポリマー鎖セグメント〔B〕の重量比が10~95:5~90であるもの。

#### 5. 乳化特性

たとえば、ポリフッ化ビニリデンとフッ化ビニリデン/ヘキサフルオロプロピレンコポリマーゴムとの相溶性のない二種類のポリマーをブレンドするときに、本発明の方法にかゝるポリフッ化ビニリデンのセグメントとフッ化ビニリデン/ヘキサフルオロプロピレンコポリマーのゴムセグメントが結合したセグメント化ポリマーを添加すれば、これが1種の乳化剤として作用して上記ブレンド二成分をコロイド状に分散し、相分離を起すことなく均質なブレンド組成物を得ることができる。同様にまたポリテトラフルオロエチレンとフッ化ビニリデン/テトラフルオロエチレンコポリマーとのブレンドにおいても同様のことが見られる。すなわち、両ポリマーを200℃の温度でいくら混練しても透明のよい均質ブレンド組成物は得られないが、本発明の方法にかゝるポリテトラフルオロエチレンのセグメントとフッ化ビニリデン/テトラフルオロエチレンコポリマーのセグメントとが結合したセグメント化ポリマーを添加して、上記のブレンドを行えば透明な均質ブレンド組成物が得られる。また、この得られた均質ブレンド組成物からシートを成型し、さらにアセトン

22

等で共重合体成分を抽出することにより、多孔性のポリテトラフルオロエチレンシートを得ることができる。

#### 6. 架橋反応特性

末端ヨウ素の反応性を利用して、次のような架橋反応を起こさせることができる。

1) カルボキシル基を有するセグメントポリマーのカルボキシル基がⅠ族またはⅡ族の元素の塩である場合、

この場合は、末端ヨウ素は上記カルボキシル基の塩と反応してエステル結合を生じ、架橋される、たとえば、パーフルオロビニル酢酸(0.5~2.5モル%)を含むフッ化ビニリデン/ヘキサフルオロプロピレンゴムセグメントを有するセグメント化ポリマーをロール上で酸化銀と反応させるか、デイスパージョンの状態で水酸化銀で処理して、ゴム中のカルボキシル基を銀塩とする。これをポリマー1分子中に2個以上のヨウ素を含むフッ化ビニリデン/ヘキサフルオロプロピレンゴム(セグメント化ポリマーであつてもよい)と100~300℃で反応させることによつて、末端ヨウ素とカルボキシル基の銀塩とが反応し、エステル結合を生じ架橋が行なわれる。(実施例16を参照)。複数のカルボキシル基とヨウ素が同一セグメント化ポリマー分子中に含まれる場合であつても同様に架橋される。このようなセグメント化ポリマーはたとえば本発明の手法に従い、カルボキシル基を含有するゴムセグメントとヨウ素を含有するゴムセグメントを結合させることによつても得られる。

2) 不飽和結合を有するセグメント化ポリマーの場合

この場合は、末端ヨウ素はラジカル発生源の存在下に脱離してラジカルを発生するが、それが付加反応性の高い不飽和結合を2個以上有する化合物またはポリマーと反応して架橋される。このような付加反応性の高い不飽和結合を2個以上有する化合物またはポリマーとしては、ジアリルフタレート、ピロメリツト酸テトラアリルエステル、トリアリルシアヌレート等、その他、ポリ塩化ビニル、ポリフッ化ビニルのようなポリマーであつて、

23

熱、光、脱ハロゲン化試薬等により容易に二重結合を生じるもの等が挙げられる。この方法は従来から良く知られた架橋方法であるが、本発明に係るセグメント化ポリマーではヨウ素の結合する位置があらかじめ特定されているため、従来法の架橋のような任意の位置ではなく、ある程度架橋部位の選択性を保持しうる条件下に架橋できるという点に特徴がある。

上記(1)および(2)の方法において特筆すべきことは、用いられるポリマーがセグメント化されていることによつて、架橋部位を特定のポリマー鎖セグメント中に濃縮することができる点である。即ち、架橋部位を含むポリマー鎖セグメントと架橋部位を含まないポリマー鎖セグメントからなる多元セグメント化ポリマーでは架橋構造が架橋部位を有するポリマー鎖セグメント内に集中するため、架橋部位を有しないポリマー鎖セグメントの性能が十分に発揮される。このことは熱可塑性ゴムを設計する場合に硬質セグメント内において架橋を生起させゴム弾性を損うことなく、しかも濃縮されるのできわめて有効である。

また、本発明によつて得られる多元セグメント化ポリマーの各ポリマー鎖セグメント間に相溶性のある場合には、一般にその含有割合に応じた中間的な性質を示す。限定された相溶性しかない場合および事実上相溶性がない場合には、マイクロ相分離の複合状態によつて性質が定まってくるが、たとえば一般に量的に主体をしめるポリマー鎖セグメント中に他のポリマー鎖セグメントが島としてほぼ球状に分散する場合は主体をしめるポリマー鎖セグメントの性質が保持されるうえに、化学的結合をしていることおよびマイクロ相分離に基づく物理的作用によつて前述のごとき種々の実用的効果がもたらされる。また、その他量的に多いポリマー鎖セグメント中に量的に少ないポリマー鎖セグメントが棒状に存在する場合、ほぼ同量のポリマー鎖セグメントが互に層状になつて入り組んで存在する場合がある。このような様相を呈することは、例えば、高分子学会発行、化学増刊、58、「高分子物性と分子構造」、175~184頁に詳述されている。

本発明の方法により製造されるセグメント化ポ

24

リマーの主体をしめるポリマー鎖セグメントの分子量の範囲は一般の高分子におけると同様に考えられるが、一般の高分子では性能的に劣る低分子量のものでもセグメント化ポリマーにおいては主としてマイクロ相分離構造に基く効果により充分優れた性能を発揮し得る場合が多い。

本発明の方法により製造されるセグメント化ポリマーは、少なくとも2種のポリマー鎖セグメントから成り、通常、各ポリマー鎖セグメントは10,000以上の分子量を有し、そのうち少なくとも1種のポリマー鎖セグメントは30,000以上の分子量を有するものであつて、いわゆるテロマー領域を除くものであつてよい。

以上述べた本発明にかかるセグメント化ポリマーの種々の特性は本発明の範囲を何ら限定するものではなく例示にすぎない。

以下に実施例、参考例ならびに比較例を挙げて本発明について詳述する。ただし部とあるのは重量部を表わす。

#### 参考例 1

(第1セグメントポリマーの製造)

内容積1000mlの耐圧ガラス製反応槽(肉厚約1.5mm)の内部空間をテトラフルオロエチレン(以下「TFE」と略す。)で充分置換後、予め酸素を除去したトリクロロトリフルオロエタン(以下「R-113」と略す。)500ml、パーフルオロイソプロピルアイオダイド(以下「6FI」と略す。)1.5mlを吸入させ、次いで19℃においてTFEを導入して4kg/cm<sup>2</sup>Gに加圧した。約80mlの液量増加が認められた。400Wの高圧水銀灯をガラスオートクレーブの底部から3cm離れた位置で紫外線照射を始めると、約4分後に液層が白濁し始め、重合の開始が見られた。温度が上昇するので内部に通じた蛇管で水冷し、30℃前後に保持して6時間反応した。ポリマーはR-113に分散した状態で濾別後60℃で真空乾燥するとワックス状塊1.4gが得られた。赤外線吸収スペクトルは980cm<sup>-1</sup>に(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CF-結合に特有の吸収が認められた。なお、6FIのない状態では重合速度が極めて遅かつた。

#### 参考例 2

(第1セグメントポリマーの製造)

参考例1と同様にしてフッ化ビニリデン(以下

25

「VdF」と略す。)を17℃で4.5 kg/cm<sup>2</sup>Gに加圧後、紫外線照射したところ重合速度はTFEの場合に比して遙かに遅いが、重合の起ることが認められた。反応時間6時間で得量は1gであつた。赤外線吸収スペクトルによれば920 cm<sup>-1</sup>にC—I結合に基づくと思われる吸収が認められた。この試料を紫外線で照射すると920 cm<sup>-1</sup>の吸収が消滅し、1750 cm<sup>-1</sup>に—CH=CF<sub>2</sub>基に基づく吸収が現れるので末端は—CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>Iとなつてい

ることがわかる。  
以上の参考例で光照射によりアイオダイドからラジカルが発生し、重合が開始され、アイオダイドからヨウ素を引抜いて停止していることがわかる。

## 参考例 3

(第1セグメントポリマーの製造)

予め10gの亜鉛末を入れた3000 ml内容積ステンレス製耐圧オートクレーブの内部空間を充分TFEで置換後、R-113 1000 ml、トリフルオロ酢酸無水物100 mlを吸入せしめたのち、室温でTFEにより5 kg/cm<sup>2</sup>Gまで加圧し、6 FI 4.5 mlを圧入した。その後温度を45℃に設定したところ、3時間後に0.5 kg/cm<sup>2</sup>Gの圧力降下が認められた。

内容物は亜鉛末を含んだポリマーがR-113の底に沈降した状態であつた。これを分別後、R-113で洗浄し、続いて乾燥後、希塩酸で洗浄、さらに水洗、乾燥し、45gの白色の粉末を得た。このものの昇温示差熱分析では333℃に融点らしき吸熱ピークを認めた。赤外線吸収スペクトルによれば参考例1と同様980 cm<sup>-1</sup>に(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CF—特有の吸収が認められた。

## 参考例 4

(第1セグメントポリマーの製造)

参考例3と同様であるが、モノマーはVdFを使用し圧力は45℃で1.5 kg/cm<sup>2</sup>Gとし、8時間の反応を行つた。内容物はR-113に分散した状態でこれを上と同様に処理して白色粉末状ポリマー8gを得た。赤外線吸収スペクトルによれば参考例2と同様に920 cm<sup>-1</sup>に吸収が認めら

## 参考例 5

(第1セグメントポリマーの製造)

3000 ml内容積ステンレス製耐圧オートクレー

26

ブの内部空間を充分にヘキサフルオロプロペン(以下、「HFP」と略す。)で置換後、1100 mlのR-113、10 mlの6 FIを吸入させ、

600gのHFPを圧入し、さらにVdFで18℃において2.5 kg/cm<sup>2</sup>Gまで加圧し、最後に3, 5, 6-トリクロロパーフルオロヘキサノイルパーオキシド1.8gをR-113溶液10 mlとして圧入する。8時間後圧力が1.8 kg/cm<sup>2</sup>Gまで低下したところでガスを放圧する。内容物は透明な液状であつた。これよりR-113を蒸発させると透明なゴム状ポリマーが分離される。元素分析によりこのゴムはHFPを44モル%含有するVdFとのコポリマーであることがわかる。赤外線吸収スペクトルによれば920 cm<sup>-1</sup>、700 cm<sup>-1</sup>に6 FI無添加の場合と異なる吸収が認められ、920 cm<sup>-1</sup>の吸収は参考例2および4において認められたものと同一であり、紫外線の照射によつて消滅する。1750 cm<sup>-1</sup>に—CH=CF<sub>2</sub>基に特有の吸収を生ずるが、700 cm<sup>-1</sup>の吸収に変化は生じない。紫外線照射により生成する1750 cm<sup>-1</sup>の吸収は空气中長時間の照射については消滅してしまうが、窒素雰囲気中ではそのまま残存する。これは空気の場合酸素により酸化されることを意味する。920 cm<sup>-1</sup>の吸収は上記生成溶液にジイソプロピルパーオキシジカーボネートを添加して40℃で処理すると消滅する。また、後述するごとくセグメント化ポリマーを得るためにモノマーを添加し、反応させると勿論相対的に減少していく。

## 参考例 6

(第1セグメントポリマーの製造)

35kgの水を収容できる耐圧反応槽に脱ミネラル純水15 kg、パーフルオロオクタン酸アンモニウム0.075 kgを入れ、攪拌下に内部空間をHFPで充分置換後、55/45比のHFP/VdF混合モノマーを80℃において1.2 kg/cm<sup>2</sup>Gに加圧し、同時に6 FI 0.024 kgを圧入する。しかるのち、過硫酸アンモニウム(以下「APS」と略す。)0.01 kgを0.05 kgの純水に溶解して圧入する。重合反応は直ちに始まり、圧力の低下が起るので、21/79のモル比のHFP/VdFモノマー混合ガスにて補充する方法で圧力を保持しながら反応を継続する。

6 FIは反応の極く初期(全反応の10%程度)

27

において殆んど消費される。5時間後、放圧し、反応を終る。内容物は白色水性ディスパージョンでポリマーの濃度は13重量%、これを氷結して凝析後水洗して得られるものはHFP含有量20モル%でヨウ素含有量は0.38重量%である。このものの赤外線吸収スペクトルでは他の吸収の影響もあつて、 $920\text{ cm}^{-1}$ の吸収は検知できない。

以上のようにして得られた第1セグメント化ポリマーは本発明の多元セグメント化ポリマーの調製に使用される。

#### 参考例 7

(第1セグメント化ポリマーにおける末端ヨウ素の再賦活化(反応性)試験)

参考例6で得られたディスパージョン200ml、純水800mlを入れた3000ml内容積反応槽の内部空間を55/45モル比のHFP/VdFモノマー混合ガスで充分置換し、100℃で30分間若干の水を蒸発させながら減圧処理後同ガスで80℃において12kg/cm<sup>2</sup>Gに加圧し、0.05gのAPSを50mlの純水に溶解して、系内に圧入して重合を開始する。直ちに圧力低下が起るので21/79のモル比のHFP/VdF混合ガスを圧入して圧力を保持しながら反応を継続する。水相の単位容積当りの反応速度は添加したディスパージョンの量と比例して変化するので、この際参考例6の約 $1/5$ となる。なお、この速度は全反応期間を通じて一定である。本文中でも触れたごとく、ここで大量のAPSを使用すると反応速度は著しく増大するが、停止反応がヨウ素の引抜きによる連鎖移動反応により選択的に起らなくなり、ヨウ素を含有しないポリマー分子を生成するので極微量の開始剤を使用して上述の速度比が保持される条件下に行なわなければならない。

5.5時間後、放圧して反応を終了する。内容物は参考例6と同様の白色水性ディスパージョンであり、濃度は12.6重量%である。氷結凝析、水洗、乾燥後、得られるポリマーはHFP含有量21モル%のゴムであり、ヨウ素含有量は0.08重量%である。このゴムをアセトンに溶解し、アセトンと水の混合物を沈殿剤として液-液系の沈殿および溶解分別法により分子量分別を適用し、得られた各フラクションについてゲル透過クロマトグラフィーによる分子量評価を行い、これをヨウ素含有量と比較するとその大小関係において逆

28

比例の関係が明確に認められた。たゞ、最低分子量のフラクションにおいてのみこの関係から若干の逸脱がみられ、ヨウ素含有量の少ないことが観察された。以上からプレセグメントポリマーの末端ヨウ素は同種モノマーの付加に対して反応性を有し、再賦活化されることが証明される。

#### 比較例 1

(末端臭素の再賦活化試験)

3000ml内容積耐圧反応槽にアゾビスイソブチロニトリル40gを入れ、内部空間をクロロトリフルオロエチレンガスで充分置換後、1210gのプロモトリクロロメタンを注入し、80℃で攪拌下にクロロトリフルオロエチレンガスで6kg/cm<sup>2</sup>Gに加圧、以後5~6kg/cm<sup>2</sup>Gの圧力範囲、80~85℃において4.5時間反応した。冷却放圧後、1640gの液状生成物を収得し、これを蒸留して、

55℃/110mmHg~60℃/70mmHg 880g  
の留分(主としてCBrC<sub>2</sub>Br)

75℃/4mmHg(主として 280g  
CCl<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CFCBr)

75~95℃/4mmHg(主として 153g  
CCl<sub>3</sub>-(CF<sub>2</sub>CFCBr)<sub>2</sub>Br)

115℃/4mmHg~125℃/2mmHg 110g  
(主としてCCl<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CFCBr)<sub>3</sub>Br)

その他高沸点成分を残留物として得た。

次に150ml内容積耐圧ガラス反応槽に上記のCCl<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CFCBr 50ml(室温)とアゾビスイソブチロニトリル3gを入れ、空間を充分クロロトリフルオロエチレンガスで置換後、80℃にて6kg/cm<sup>2</sup>Gに加圧反応させた。全然圧力低下が起らず温度を90℃、圧力を10kg/cm<sup>2</sup>Gとしても反応せず、またアゾビスイソブチロニトリルを2g、CCl<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CFCBrに分散させて圧入してもさらに圧力低下は生じなかつた。反応物を取り出し、蒸留に付したところ殆んどCCl<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CFCBrであつた。この例からも明らかな如く、炭素-臭素の結合はフルオロオレフィンのラジカル付加反応に際して活性が失われるため、本発明実施に使用するアイオダイド化合物とは異りセグメント化ポリマーの調製には利用できない。

#### 参考例 8

(連鎖移動定数の評価)

29

3000ml内容積ステンレス製オートクレーブに水1000ml、パーフルオロオクタン酸アンモニウム2.3g、n-パラフィンワックス50gを入れ、内部空間を充分TFEで置換後、80℃において5kg/cm<sup>2</sup>Gに加圧する。続いて6FII 1ml 5を圧入し、適度の攪拌下に30分間経過後、APSI 1g/100mlの水溶液20mlを圧入して重合を開始する。直ちに圧力降下が始まるのでTFEを定量的に追加圧入し、圧力を保持しながら反応を継続し、2時間後、反応を停止し、ガスを放出し、水性デイスパージョンを得た。この間TFEの消費量との関連で槽内部空間の6FII濃度をガスクロマトグラフィーにて定量し、その消費速度を観察する。

TFEの消費量〔C〕(単位ガス空間当たり)と6FIIの濃度〔I〕間には次の関係が成立するので連鎖移動定数C<sub>S</sub>を評価することができる。

$$C_S = (-2.303) \frac{[M]}{[C]} \log \frac{[I]}{[I_0]}$$

ここで〔M〕:モノマー(この場合TFE)濃度(ガス空間)

〔I<sub>0</sub>〕:6FIIの初濃度(ガス空間)

同様にしてVdFについても評価できる。6FII使用の場合の連鎖移動定数は次のとおりである。

モノマー	C <sub>S</sub> (80℃)
TFE	0.7 ~ 0.8
VdF	0.9 ~ 1.6

揮発性のアイオダイド化合物の連鎖移動定数はガス状モノマー系の場合、このような方法で複数のものについて同時に簡単に評価することができる。

#### 実施例 1

参考例5で得られたHFP/VdF系ブレセグメント化ポリマーのゴムの溶液をR-113の沸点で2時間還流し、この20mlを0.05gの3, 5, 6-トリクロロパーフルオロヘキサノイルパーオキサイドと共に1000ml内容の小型圧力容器に封入し、室温で攪拌下にTFE, VdF, エチレンでそれぞれ2kg/cm<sup>2</sup>G, 5kg/cm<sup>2</sup>G, 20kg/cm<sup>2</sup>Gに加圧し、室温で圧力降下が僅かに見られるに至るまで放置した。エチレンの場合は事実上

30

圧力降下は認められなかったが、TFE, VdFは0.5kg/cm<sup>2</sup>Gの圧力降下に30分を要しなかった。反応終了後、放圧して内容物を取り出し、

R-113に分散した状態の固形物を分別して溶液と分離し、固形物はR-113および冷アセトンにて充分洗浄した。固形物の赤外線吸収スペクトルによればTFEの場合はポリテトラフルオロエチレン(以下「PTFE」と略す。)が主体であつたが上記ゴムの吸収も認められ、その吸収のうち920cm<sup>-1</sup>の吸収は完全に消滅していた。なお、この試料をソックスレー抽出装置にてアセトンを溶剤として18時間抽出したあとの非抽出固形物も全く同一の赤外線吸収スペクトルを示した。なお、溶液層を蒸発して得られる固形物は若干白濁した感じのゴムであり、アセトンから成膜した

試料の赤外線吸収スペクトルによれば、僅かに $\text{-(CF}_2\text{)}_n$ 連鎖の吸収が認められるが、ブレセグメント化ポリマーの吸収とは同様で920cm<sup>-1</sup>の吸収は完全に消滅していた。VdFの場合、固形物はゴム含有量の比較的小さい事実上ポリフッ化ビニリデン(以下「PVdF」と略す。)のような感じであつたが、溶液層はゴムで赤外線吸収スペクトルの920cm<sup>-1</sup>の吸収は減少しており、PVdFに基く吸収以外に950cm<sup>-1</sup>, 1040cm<sup>-1</sup>における吸収が紫外線照射により消滅する。従つてこれらの事実はヨウ素との何らかの結合に基く吸収が検知されたことを示す。

エチレンの場合、固形物と溶液重合の液層(ゴム溶液)の赤外線吸収スペクトルでは両者ともにほぼ同様で2850cm<sup>-1</sup>, 2900cm<sup>-1</sup>の強い吸収以外はブレセグメントポリマーの吸収が殆んどであるが、920cm<sup>-1</sup>の吸収は完全に消滅しており、また、970cm<sup>-1</sup>に紫外線照射により消滅する吸収が僅かに見られた。

本例は本発明基本原理にかゝわるモデル実験であり、ヨウ素の関与する結合の反応性を例示したにすぎず、必ずしも理想的条件でセグメント化ポリマーを調整したわけではない。しかし、第1セグメント化ポリマーの末端ヨウ素の反応性については充分理解し得るものである。

#### 実施例 2

内容積1000ml、肉厚15mmのガラス製耐圧反応槽に参考例6で得られたVdF/HFP系ブレセグメント化ポリマーのゴムのデイスパージョン

31

300mlを入れ、内部空間を次述の各モノマー系で充分置換したのち、25℃にて表記の圧力とし、400Wの高圧水銀灯にて底部10cmの距離から紫外線を照射し反応させた。反応は紫外線を照射し始めると、間もなく始まり圧力降下により検知されるので、1kg/cm<sup>2</sup>Gの圧力降下毎にモノマー※

32

※を追加して元の組成および圧力に戻し、かくしてこれを1サイクルとしてこのサイクルを繰返し、反応速度の変化の有無の確認および紫外線強度、温度の影響などを調べた。下表にモノマーの種類とその重合速度を示した。

モノマー	TFE	VdF	TFE/エチレン (90/10)**	TFE/HFP (50/50)**	HFP/VdF (55/45)**
圧力(kg/cm <sup>2</sup> G)	4~5	9~10	9~10	8~9	10~11
分/サイクル	80	169	123	65	303
速度比	1	0.22	0.31	0.65	0.13
生成ポリマー中のモノマー組成 (モル比)	—	—	55/45	96/4	21/79

\*\* 反応槽内の混合組成(モル比)であり、追加圧入するモノマーは生成するポリマー中の組成と同じ混合比のガスを使用した。

上記プレセグメント化ポリマーのゴムのデイスパージョンを添加せずに6FI共存下に各モノマー系の乳化重合を行っても本条件下には事実上重合は生じしなかつた。また、同じ組成のゴムのデイスパージョンでもヨウ素末端のない場合には非常に重合速度が遅く、TFEの場合上例の約1/8の速度であつた。これらの重合速度はゴム成分と等しい重合の各モノマー系ポリマーが生成する程度の重合率においてもほぼ一定に保たれた。重合速度に及ぼす紫外線強度の影響は通常的光重合における強度の平方根に比例する関係が認められ、また温度については20~60℃の範囲において3~6Kcal/モルの活性化エネルギーを有するアレニウスの関係が認められた。これらは光重合の特徴を示すものである。生成するデイスパージョンを、たとえば氷結することにより凝析してポリマーを得たが、この性質は実施例3で得られるものと同様である。

#### 実施例 3

内容積3000mlの耐圧反応槽に参考例6で得られたVdF/HFP系プレセグメント化ポリマーのデイスパージョン200mlと純水800mlを入れ、内部空間を窒素ガスで充分置換後、窒素ガ

ス圧下に95℃で40分間熱処理し、続いて窒素ガスを除去して70℃において表記モノマー系ガスで表記圧力に加圧した。続いて攪拌下にAPSの0.5%水溶液6mlを圧入すると直ちに重合が開始した。重合速度(表記)は圧力の低下により検知できるので生成するポリマー組成(表記)に相当する混合ガスの圧入により表記圧力範囲に保持して重合を継続した。生成するポリマー中の各モノマー系ポリマーの占める割合が表記の値になったとき、温度を急速に低下させ、モノマーを完全に放圧することにより重合を停止した。内容物は白色水性デイスパージョンであり、氷結によつて凝析後、ミキサーを使用してよく水洗し、乾燥する。得られた第2セグメント化ポリマーは各モノマー系ポリマーの割合が大なる程そのポリマーのみの場合の外観に近づくことが認められた。

このポリマーをソックスレー抽出装置にてアセトンで抽出して1.8時間抽出を行い(この時間では抽出成分が溶出される)、アセトン溶解性のものと非溶解性のものとに分離した。次表に非溶解分の割合(重量%)を示し、両者のヨウ素含有量をも示す。

33

34

モノマー	TFE	VdF	TFE/HFP (50/50)**	TFE/エチレン (90/10)	TFE/CF <sub>3</sub> OCF=CF <sub>2</sub> (50/50)
重合圧力(kg/cmG)	4~5	20~22	7~8	12~13	12~14
分/サイクル	60	20	70	75	48
速度比 (TFEの場合1)	1	0.75	0.56	0.33	0.49
各モノマー消費量/ 全ポリマー(重量%)	64	44	36 58 76*	24 66	58
アセトン抽出残分/ 全ポリマー(%)	76	0	49 78 92	81 96	—
アセトン抽出残分の ヨウ素含有量 (重量%)	0.07	—	0.16 0.11 0.83	0.29 0.17	—
アセトン溶解分のヨ ウ素含有量(重量%)	0.39	(0.26**)	0.38 0.34 0.27	0.26 0.06	(0.16)
ポリマー組成(第2 セグメント中の) (モル%)	—	—	96/4	55/45	65/35

\* 生成物はデイスパージョンでなく凝析していた。

\*\* 反応槽内の混合組成(モル比)であり、追加圧入するモノマーは生成するポリマー中の組成と同じ混合比のガスを使用した。

\*\*\* 全体のヨウ素含有量。

なお、いずれの場合もデイスパージョン凝析後の水相にIイオンは事実上検出されなかった。

VdFおよびTFE/CF<sub>3</sub>OCF=CF<sub>2</sub>系の場合は熱アセトンにすべて溶解してしまうが、他のものは各ポリマー鎖セグメントが高分子の領域に30ある限り殆んど溶解しないので、モノマー消費量/全ポリマーの割合およびアセトン抽出残分の割合から結合したゴムの割合がわかる。TFE, TFE/HFPモノマー系ではプレセグメント化ポリマーの連鎖移動定数が低く、本実施例の条件35が必ずしも最適ではないこともありブロック効率率がかなり低いが、TFE/エチレンのモノマー系では相当移動定数が大で、ブロック効率の高いことがわかる。なお、TFE/エチレンモノマー系ではアセトン溶解分中にもTFE/エチレン系40セグメントの存在が明らかに認められること、およびプレセグメント化ポリマー中にヨウ素を含まない不純分子が僅かに存在するために、アセトン溶解分の量が微量になるとヨウ素含有量が低下し

ていた。

TFEのセグメント化ポリマーは室温~200℃のロールによるプレス延伸操作により初めはゴムの性質を有するが、ついには透明で伸長率は100%以下だが引張強度が500kg/cm以上の、しかし軟質のシートから更に薄膜とすることができ。このような性質は本実施例の組成のみならず、TFEセグメントの数%から90%、あるいはそれ以上の含有量までのものについて認められ、TFEセグメントが多い程プレス延伸操作に高温を要する。

また、この性質はTFEセグメントの融解温度が示差熱昇温分析において10℃/分の昇温速度において320℃以上のもの、またHFP/VdFセグメントについては極限粘度[η](35℃, dl/g, メチルエチルケトン)が0.2以上のものでは充分に発揮され、両セグメントの分子量が高い程強度は大でねばり強くなる傾向を示した。また、第1セグメント化ポリマーの調製に使用する

35

アイオダイドとしてポリアイオダイドあるいは不飽和アイオダイドを使用した場合の方が特にこの性質は優れている。

なお、上述のシートの調整に際して未反応のブレセグメント化ポリマーが混入していても、あるいはさらに別のゴムをブレンドしてもよいし、その方がロール操作は容易である。またPTFEのみの分子が少量混入することも特に差支えない。

かくして得られるシートは残留応力がなくPTFEの融点327℃以上に加熱しても収縮することはなかった。また示差熱分析によればTFEのポリマー鎖セグメントの含有量が小であるとき、すなわちその分子量が比較的的小なる場合、327℃の他にさらに低温で融解ピークを持つ二重ピーク型になることがあるが、少なくとも数万以上の分子量を有するものについてはPTFEの平衡融点として認められる327℃が融解点である。

また、かくして得たシートのX線回折によれば回折角 $2\theta = 17.7^\circ$ に最高値を持つ比較的広い回折ピークが観察される例があり、PTFEの $18.1^\circ$ における鋭い回折ピークと異なっている。

また加熱ロールで薄膜化した試料の赤外線吸収スペクトルによれば、 $2850\text{ cm}^{-1}$ 、 $2920\text{ cm}^{-1}$ にセグメント化ポリマーにはない吸収が現われる場合があるが、恐らく分子の切断で発生した

$$\begin{array}{c} \text{X} \quad \text{Y} \\ | \quad | \\ \text{---CH---CH---} \end{array}$$

ラジカルの再結合により $\text{---CH---CH---}$  (X, Yは含フッ素アルキル基)なる構造が生じたためと考えられる。

このような性質は同じHFP/VdF系のゴムおよびPTFEの水性ディスパーションを混合したのち凝析した。いわゆるディスパーションブレンド法、あるいはヨウ素を末端に有しない同じHFP/VdF系ゴムの存在下にTFEの重合を35行う方法では事実上得ることができなかつた。

上述のようにして得られたシート、薄膜はガスケット、種々のメンブラン、包装材料、建材などに有用な材料となる。

VdFとのセグメント化ポリマーを200℃に40で圧縮成型してシートとしたものはPVdFよりかなり軟質であるが、VdFセグメントと同じ分子量のPVdFがワックス状となるのを考慮すれば、セグメント化によるマイクロ構造がもたらす効

36

果と考え得る。このポリマーは熱アセトンに溶解し、均一な溶液とすることができた。これを室温まで冷却しても溶液のままであり、ガラス板上に塗布して乾燥すれば透明な膜が得られた。この膜の赤外線吸収スペクトルによるとVdFのポリマー鎖セグメントが結晶化して $\beta$ 型をとっていることがわかり、これはX線回折によっても回折角 $2\theta = 18^\circ$ にのみピークを有するほぼ純粋の $\beta$ 型結晶であることがわかる。

ただし、熔融成型した試料はX線回折で回折角 $2\theta = 20^\circ$ にだけピークを有する特殊なもので結晶形は不明である。

このアセトン溶液(10重量%)100mlに塗料用酸化チタン10gを割合し、硬質ガラスビーズと共に高振動式シェーカーでよく振盪して均一に分散して得た組成物をハケで鋼板上に均一に塗布し、風乾して白色塗膜を得た。この塗膜は比較的強固に鋼板に接着しており、また約10ヶ月の屋外放置後もその性能に変化は見られなかつた。塗料用の樹脂、接着性のよいプラスチックとして有用である。

TFE/HFP系とのセグメント化ポリマーで20~30重量%のVdF/HFP系のゴム成分を結合したポリマーは340℃で熱板成型して容易にフィルムを得た。分子量は10万以下であるが、同分子量、同TFE/HFP組成のTFE/HFP共重合体の場合が屈曲により折損するのに対して非常に強靱であり、一方硬さは殆んど変わらない。なお、このフィルムはVdF/HFP系ゴムシートと熱板プレスにより容易に接着することができた。しかしながら、本例のセグメント化ポリマーは耐熱性の限界が350℃であり、これ以上の温度ではこのセグメントの熱分解が生起して、長時間の加熱では全体として着色、劣化した。ブレセグメント化ポリマー中のHFPの含有量が40モル%以上のものを使用する場合には劣化は起るが着色性はなくなることが他の例で認められた。なお、昇温示差熱分析(10℃/分昇温速度)によればTFE/HFP系セグメントの融解は290~310℃で起つた。

TFE/CF<sub>3</sub>OCF=CF<sub>2</sub>コポリマーのセグメント化ポリマーはアセトンおよびパーフルオロジメチルシクロブタンに可溶性のゴムであるが、ヘキサメチレンジアミンカーバメイトを加硫剤とし

37

て加硫することができた。

#### 実施例 4

有効容積1000mlの密閉ガラス反応槽に参考例6で得られたVdF/HFP系ヨウ素末端のゴムデイスパージョン100mlと純水200mlを入れ、内部空間を純窒素ガスで充分置換後0.5kg/cm<sup>2</sup>Gの同ガス加圧下に実施例3と同様に熱処理し、70℃に設定してから攪拌下にメタアクリル酸メチル(以下「MMA」と略す。)10mlを注入し、続いてAPS20mgを純水20mlに溶解して圧入した。重合の進行は浮遊分散しているMMAが徐々に消滅して行くことで検知され、同時にデイスパージョンの白色度が増加して行くのが見られる。3時間後MMAはほぼ消費されたが、さらに5時間放置したのち急冷して重合を終了した。デイスパージョンは極めて安定で6ヶ月間の静置によつても全然ポリマーの沈降分離が生じない程であった。氷結により凝析、さらに水洗、40℃で真空乾燥してポリマーを粉末状で取得した。70℃で乾燥すると固い塊状物となる。このポリマーはMMAのポリマー鎖セグメントを37重量%含有しており、両ポリマー鎖セグメント共に溶解する溶剤に勿論溶解するが、ポリメチルメタアクリレート(以下「PMMA」と略す)は溶解するがゴムの方は溶解しない様な溶剤、たとえばクロロホルム、トルエン等に溶解し、均一な溶液を作ることができた。而してこの溶液を塗布することによりガラスや金属板等の基材上に接着性の優れた膜を形成することができる。この性質は塗料用樹脂として好適である。(さらに炭化水素系ポリマー鎖セグメントとして他のアクリルあるいはメタアクリル酸またはそのエステル、その他一般の塗料用樹脂の本願方法の実施に適したモノマーの組合せ系のポリマー鎖セグメントを結合することにより溶剤型あるいはエマルジョン型としても有用な塗料組成物を得ることが可能である。)

なお、PMMAのセグメントの割合が20重量%以下ではアセトン、酢酸エチル等に溶解してもクロロホルム、トルエン等には不溶解であった。このことは両ポリマー鎖セグメントの割合によるミクロ相分離構造においてPMMAが少くとも棒状構造以上の連続相を形成し得るものでなければならないことと関係があるものと思われる。

#### 比較例 2

38

#### (1) 末端ヨウ素化PMMAデイスパージョンの調製

実施例4と同じ反応槽を使用し、純水300ml、パーフルオロオクタン酸アンモニウム1.5gを入れ、内部空間を充分窒素ガスで置換後0.5kg/cm<sup>2</sup>Gの窒素ガス加圧下にMMA20ml、6FI0.2mlを注入し攪拌下に70℃に設定、最後にAPS50mgを20mlの純水に溶解して注入した。重合は間もなく生じし始め水相の白濁が見られ、浮遊したMMAが消滅した。約3時間で遊離のMMAは完全に消滅したが、その後5時間さらに継続し重合を終了する。

#### (2) VdF/HFPとのセグメント化ポリマーの調製

(1)で得られたデイスパージョン100mlと純水200mlを同じ反応槽に入れ30℃にて減圧処理し僅かに残存しているMMA臭気が消滅するまで煮沸させた。その後VdF/HFP(45/55モル比)混合モノマーで系内を充分置換し、70℃において攪拌下に12kg/cm<sup>2</sup>Gに加圧し、さらにAPS50mgを20mlの純水に溶解して注入した。しかしながら6時間後でさえ全然圧力降下が生ぜず重合が生じなかった。この原因はフルオロオレフィンによるラジカルが存在するPMMAの活性炭素-水素結合へ連鎖移動し、生成するPMMAラジカルがフルオロオレフィン付加速度が極めて遅いことが主たる原因で重合が事実上禁止されることによると思われる。

#### 比較例 3

参考例6において6FIを使用しない以外は全く同様にして得たVdF/HFP系コポリマーのデイスパージョンの存在下に実施例4と同じ条件下でMMAを重合させると重合の状況はほぼ同じ様相下に容易にデイスパージョンが得られる。これより凝析して得られるポリマーはアセトン、酢酸エチル等に完全溶解するがクロロホルム、トルエンにはゴム成分だけが溶解しないで残った。この状態はゴムデイスパージョンとPMMAのみのデイスパージョンを同じポリマーの割合になる様混合したのち凝析して得られるポリマー混合物の示す溶解挙動と全く同じである。

かくして比較例2および3から実施例4において本発明方法によりHFP/VdF系とPMMA

39

のブロック型ポリマーの生成していることは明らかである。

#### 実施例 5

実施例 4 と同様にしてスチレンと HFP/VdF 系のセグメント化ポリマーを調製した。4.4 重量 % スチレン含量のポリマーはクロロホルムに溶解し、白濁した溶液を形成したが、アセトンに対しては僅かに不溶解分があつた。この溶液から基材上に膜を形成し得た。一方 1.5 重量 % スチレン含量のポリマーはアセトンには完全溶解したがクロロホルムには事実上溶解性を示さなかつた。この場合も前述と同様溶解性の変化がマイクロ相分離構造の変化と関係していることは明らかである。なお、本例の条件下では僅かに未反応のゴム成分を含有しており、クロロホルムに完全溶解するのはセグメント化ポリマーへの可溶化効果によるものである。

また、4.4 重量 % スチレン含量のポリマーは室温でロールにかけることにより不透明な薄肉軟質シート状物とすることができたが、これはスチレンセグメント相の固定が未だ起っていないためで 150℃ に加熱すると半透明の固いシート化した。

また上記の軟質シートをアセトンに浸漬してしばらく放置後 100℃ に加熱すると透明な固いシートとなつた。これは可溶化により粗大化分散した未反応のゴムセグメントが消滅したことによるのであろう。

#### 実施例 6

実施例 4 と同じ反応槽を使用し、参考例 6 のデイスパーション 100 ml と純水 200 ml を入れ、内部空間を塩化ビニルで充分置換後 70℃ にて 3 kg/cm<sup>2</sup> G に加圧し、APS 0.2 重量 % 純水溶液 10 ml を圧入した。直ちに圧力降下が開始し、重合の進行が認められるので 2.5 ~ 3.0 kg/cm<sup>2</sup> G の圧力を保持しながら 7 時間反応を継続し、4.7 g の塩化ビニルが消費された。得られた白色水性デイスパーションから氷結により凝析、水洗、乾燥して得た。このポリマー粉末はアセトン可溶性で、ロールにかけて実施例 5 のスチレンゴムブロックポリマーと同様の性質を示した。

#### 実施例 7

参考例 8 で得られた PTFE デイスパーション 300 ml を使用し、実施例 2 と同じ方法で 30℃、VdF/HFP (45/55 モル比) 混合ガスの

40

1.2 kg/cm<sup>2</sup> G 加圧下に紫外線照射して重合させた。重合は約 1 時間の誘導期間を経て徐々に起り始め、6 時間後 0.5 kg/cm<sup>2</sup> G の圧力降下を示した。生成デイスパーションを氷結によつて凝析、水洗、乾燥して僅かに粘着性のある PTFE 様ポリマーを得た。これをアセトンでソックスレー抽出を、

18 時間行つたのち非抽出ポリマーの赤外線吸収スペクトル分析を行い、ゴムセグメントと PTFE セグメントの結合を確認した。

同じことをヨウ素を含有しない PTFE デイスパーションで行つてもゴムと PTFE の結合は全然認められない。

#### 実施例 8

##### (1) ヨウ素末端の PVdF の調製

3000 ml 内容積を有する耐圧反応槽に純水 1500 ml、パーフルオロオクタン酸アンモニウム 30 g を入れ、内部空間を VdF で充分置換後、6 FI 0.5 ml (25℃) を注入、続いて 80℃ において 2.1 kg/cm<sup>2</sup> G に加圧、さらに APS 0.4 重量 % 水溶液 10 ml を圧入した。直ちに圧力降下が始まるので VdF の圧入で圧力を補充しながら 4 時間継続後、急冷、放圧して重合を停止した。生成物は白色半透明の水性デイスパーションでポリマー濃度は 12.3 重量 % であつた。なお、凝析、洗浄、乾燥して得るポリマー粉末について測定し、極限粘度 [η] = 0.84 (dl/g, 35℃、ジメチルアセトアミド) を得た。

##### (2) 上記プレセグメント化ポリマーに MMA のポリマー鎖セグメント結合

1000 ml 内容積耐圧ガラス製反応槽に (1) で得られたデイスパーション 70 ml と純水 230 ml を入れ、内部空間を純窒素ガスで充分置換後、0.5 kg/cm<sup>2</sup> G に加圧し、温度を 70℃ として攪拌下に MMA 10 ml を注入した。APS の 0.1 重量 % 溶液 10 ml を圧入すると、すぐに半透明デイスパーションが白色化し出し、浮遊状態の MMA が減少して行くので重合の進行が検知できた。約 3 時間で遊離の MMA は完全に消滅するが、さらに 4 時間反応を継続後重合を停止した。

デイスパーションは極めて安定で氷結しても融解すると一部は乳化状態となつた。凝析物を水洗、乾燥して白色微粉末状ポリマーを得た。

41

このポリマーは51重量%のPMMAのセグメントを含有しており、アセトン、クロロホルム、トルエンに可溶でガラス板上に膜を形成することができた。但し、この膜は実施例4で得られたものに比して脆いが200℃に加熱すると固

くて強靱な透明膜となつた。  
このクロロホルム、トルエン等のPVdF非溶媒に対する溶解性はヨウ素を含有しないPVdFの存在下に同様に重合して得られるポリマーおよびPVdFとPMMAのデイスパージョンブレンド法による混合物では達成されずPVdFが殆んど溶解しなかつた。なお、クロロホルム、トルエンに溶解するポリマーは示差熱分析によると一度融解した場合PVdFセグメントの再結晶化速度は極端に低下し、急冷すると非晶質となり、昇温によつてPMMAのガラス転移点以下の温度範囲から結晶化の起る現象がみられた。

#### 実施例 9

- (1) 3000ml内容積耐圧反応槽に実施例8の(1)で得られたデイスパージョン400mlと純水600mlを入れ、内部空間をVdF/HFP(78/22モル比)混合ガスで充分置換後、80℃において同ガスで14kg/cm<sup>2</sup>Gに加压し、APSの0.4重量%水溶液10mlを圧入した。25 圧力降下が直ちに始まったが、2.5時間後に約2kg/cm<sup>2</sup>Gの圧力降下の生じたところで事実上重合が停止した。
- (2) (1)と全く同様にして2.5時間後に同上濃度のAPS水溶液5mlを追加圧入すると再び(1)と同速度で重合が始まる。而して、1.8時間後再び事実上重合が停止するので、再びAPSを追加圧入して重合を行い、かくして合計7時間後14~12kg/cm<sup>2</sup>Gの範囲で4回の圧力降下の起つたところで急速降温、放圧して重合を停止した。この様な重合停止の様相は特に他の連鎖移動性の物質が存在しない限り重合系内のモノマーと種類、重合条件(温度、モノマー濃度等)によつて異なるが、開始剤濃度の極端に低い場合には乳化重合の場合よく起り、異相系動力学からも説明されている現象で本発明の実施に際して開始剤はこの限界濃度に近い領域で行なわれることが好ましい。

(1)および(2)の生成デイスパージョンより氷結凝

42

析後、水洗、乾燥して粉末状ポリマーを得るが、これらは熱アセトンに溶解すると室温でも均質な溶液を形成し、ガラス板上に透明で強靱なフィルムを作成することができた。また、熱板を使用して任意の厚さの透明なシートを成型することができる。上記の溶液キャストによるフィルムの赤外線吸収スペクトルによれば結晶化度は低いが、従来知られているβ型結晶構造に富むことが980, 800, 770, 617, 536cm<sup>-1</sup>における各々の著しい吸収の存在よりわかる。

また、200℃で圧縮成型後急冷して得られるシートのX線回析によれば通常のPVdFとは第1図の如く異なっており、また(2)の場合について示したように溶液キャストによるフィルムと別のパターンを示した。

これらの結果はセグメントの割合、成型条件が結晶化度およびミクロ相分離構造に影響を及ぼす結果と考えられる。而してβ型結晶を多く含有すると云う点で本例のポリマー(特にアセトンによる溶液キャスト法)は特異であり、誘電率、圧電係数の優れたフィルム素子を得るのに有用である。また、熱板成型シートの伸長比張力曲線(25℃)を第2図に示す。

第2図より明らかな如く、HFP/VdF系のゴムセグメントの導入によりPVdFは若干軟質化するが、伸度が増大し、いわゆる脆性の改良されることがわかる。

#### 実施例 10

- 1000ml内容積耐圧ガラス反応槽に実施例9(2)で得られたデイスパージョン100ml、純水200mlを入れ、内部空間を窒素ガスで充分置換後、0.5kg/cm<sup>2</sup>Gに加压し、MMA 2.5mlを注入、攪拌下に70℃とし、APSの0.1重量%水溶液10mlを圧力して重合を開始した。MMAは約3時間で完全に消費された。凝析、水洗、乾燥して得られる粉末はアセトンに可溶でガラス板上に強固な膜を形成できた。

#### 実施例 11

- (1) 3000ml内容積耐圧反応槽に純水1500ml、パーフルオロオクタン酸アンモニウム7.5gを入れ、内部空間をVdF/HFP(45/55モル比)混合ガスで充分置換後、14kg/cm<sup>2</sup>Gに加压しCF<sub>2</sub>(CFC<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>I)<sub>2</sub> 0.5ml(25℃)を注入し、攪拌下に80℃として

43

- APS 10%水溶液 10ml を圧入した。直ちに重合は開始し、圧力降下が起るので 13 kg/cm<sup>2</sup>G まで低下したとき VdF/HFP (78/22 モル比) 混合ガスで 15 kg/cm<sup>2</sup>G に再加圧し、以後このやり方で 13~15 kg/cm<sup>2</sup>G の圧力範囲で重合を継続した。2 時間後急速降温、放圧して重合を停止した。生成物は泡立ちの著しい白色半透明のディスパーションで固形物濃度は 11 重量% で氷結凝析後、水洗、乾燥して得られるゴムのヨウ素含有量は 0.31 重量%、メチルエチルケトンを溶剤とする極限粘度 ( $\eta$ ) = 0.34 (dl/g, 35℃) であった。
- (2) 次に同じ反応槽において(1)の生成ディスパーション 550ml、純水 450ml を入れ、APS を添加しない以外は全く同様にして重合を 4.5 時間行つた。重合速度は最初のディスパーションを希釈したばかりで遅くなり、明白にディスパーション中のポリマー粒子数と比例関係が認められた。生成ディスパーション中の固形物濃度は 24 重量% であり、氷結凝析後、水洗、乾燥して得られたゴムのヨウ素含有量は 0.051 重量%、メチルエチルケトンを溶剤とする極限粘度 ( $\eta$ ) = 0.86 (dl/g, 35℃) であった。
- (3) 同じ反応槽に(2)のディスパーション 500ml 純水 500ml を入れ、(2)と同様に操作して 14.5 時間の重合を行つた。この間重合速度はほぼ一定であったが、僅かに速度低下の傾向が見られるので開始後 4 時間毎に 0.4 重量% APS 水溶液 6ml を追加圧入した。生成ディスパーション中の固形物濃度は 37 重量% でゴムのメチルエチルケトンを溶剤とする極限粘度 ( $\eta$ ) = 1.51 (dl/g, 35℃) であった。
- (4) 同じ反応槽に(2)で得られるディスパーション 500ml、純水 500ml を入れ、空間を VdF で充分置換後開始剤を添加することなく 80℃ にして 22 kg/cm<sup>2</sup>G に加圧すると、直ちに重合が開始し、50 分ののちに 2.4 kg/cm<sup>2</sup>G の圧力降下を生じた。この時点で急速降温、放圧によつて重合を停止した。生成物は水性ディスパーションで固形物含有量は 15 重量% で氷結凝析、水洗、乾燥後得られたポリマーは粘着性の少ないゴム状粉末でヨウ素含有量が 0.047 重量% ジメチルホルムアミドを溶剤とする極限粘度 ( $\eta$ ) = 1.26 (dl/g, 35℃) であった。

44

- PVdF セグメントの含有量は 9.7 重量% で熱アセトンに溶解した。
- (5) 同じ反応槽に(3)で得られるディスパーション 500ml、純水 500ml を入れ、(4)と同様にして重合を始めた。20 分の経過後圧力降下が起らないので APS 0.2 重量% 水溶液 10ml を圧入したところ、直ちに圧力降下が始まり、80 分後 5 kg/cm<sup>2</sup>G 降下した。この時点で重合を停止した。生成ディスパーションの固形物濃度は 23 重量% で氷結凝析、水洗、乾燥後得られる粉末状ゴムのジメチルアセトアミドを溶剤とする極限粘度 ( $\eta$ ) = 1.64 (dl/g, 35℃) であった。なお、PVdF セグメントの含有量は 12 重量% に相当する。
- (6) 同じ反応槽に(3)で得られたディスパーション 250ml、純水 750ml を入れ空間を TFE で充分置換後室温で攪拌下に 9.3 kg/cm<sup>2</sup>G に加圧し、続いて VdF で 12.2 kg/cm<sup>2</sup>G まで加圧後速やかに 70℃ に昇温させ (14 kg/cm<sup>2</sup>G)、APS の 0.1 重量% 水溶液 10ml を圧入したところ、直ちに圧力降下が開始した。11 分後 12.3 kg/cm<sup>2</sup>G まで低下したところで急速降温、放圧し、重合を停止した。生成ディスパーションを凝析、洗浄、乾燥して得られるゴムは熱アセトンにも殆んど溶解しなかつた。TFE/VdF 系セグメント含有率は 10 重量% であり、そのセグメント内での TFE/VdF モノマー比は 75/25 (モル比) であった。
- (5)、(6)で得られるゴムについて得られた示差熱分析の昇温および降温のパターンを第 3 図に示す。PVdF セグメントの融解と結晶化の温度差は特異的に大で結晶化の遅延あるいは過冷現象がみられた。
- 結晶性セグメント化ポリマーの融解および結晶化温度はポリマー鎖セグメント間の割合の変化およびその分布、分子量、非セグメント化ポリマー分子の混入等によつても影響されるが、主として他のポリマー鎖セグメントとの相溶性に基づく効果が特に大で、たとえば VdF/HFP (78/22 モル比) 系ゴムと PVdF とのセグメント化ポリマーの場合、第 4 図の如き関係がある。
- (5)で得られたポリマーは 200℃ で圧縮成型することにより容易に透明なゴムシートを得たが、成型時徐冷することにより、PVdF セグメント

45

を充分結晶化させた試料についてX線広角回折および小角散乱の測定を行い、第5図に示す如きパターンを得た。

広角では $2\theta = 17 \sim 18^\circ$ に最高値をもつ非晶性ピークの肩として $2\theta = 20^\circ$ に実施例9(2)の試料と同一のピーク形が見られる。また、小角散乱においては $2\theta = 35'$ にBraggの式により $150 \text{ \AA}$ の規則的構造単位に基づくと考えられるピークが認められ、これはPVdFセグメントの間隔に関連するものと考えられる。

(5)で得られるゴムはメチルエチルケトンには加熱しても不溶であるが、熱アセトンには可溶であり、勿論ジメチルアセトアミドには室温で溶解した。そこでアセトンおよびジメチルアセトアミドを溶剤とし、前記(3)、(5)のポリマーについて極限粘度( $dl/g$ ,  $35^\circ\text{C}$ )を測定した。

	アセトン	ジメチルアセトアミド
(3)	1.41	1.40
(5)	1.55	1.64

この結果はゴムセグメントに結合したPVdFセグメントがアセトンの場合ジメチルアセトアミドより貧溶媒であるため、より糸まり状になっているその傾向を示す。

実施例8(1)で得られたPVdFの12重量%をデイスパーション状で、上記(3)のゴムセグメント化ポリマーとブレンドしたもの(第6図中の3で示す)(7)および(4)、(5)、(6)で得られたゴムセグメント化ポリマーをブレンドしたものを夫々 $220 \pm 30^\circ\text{C}$ で熱板成型し、急冷して得られる $0.4 \sim 0.7 \text{ mm}$ 厚さのシートからダンベル型試料を打ち抜き、テンシロンUTⅡ型万能引張試験機で $100 \text{ mm/min}$ の引張速度において伸長〜張力試験を行つた。結果を第6図に示す。

なお、デイスパーションブレンドでは熔融成形によつても透明なシートは得られなかつた。

(3)および(7)に比してセグメント化ポリマーによる張力効果あるいは加硫効果は明らかであり、(4)と(5)の分子量効果、(5)と(6)の硬質セグメントの種類の効果等が理解される。ただし、本例のセグメント化ポリマー調製条件は必ずしも最適ではなく、不純分子も含有されていた。すなわちゴムを硬質セグメントではさんだ3ブロック構造でない

46

分子をも含むので効果が希釈されていることを考慮しなければならない。

(5)および(6)のセグメント化ポリマーを $100 \sim 130^\circ\text{C}$ に温度調節したゴム練りロールで約5分間素練りすると加硫ゴムを伸びきつた状態で固定した感の軟質シートを得た。この現象は実施例3において述べたゴムセグメントとPTFEセグメントのセグメント化ポリマーにおいて見られる現象と同じで同様の用途がある。

さらにこのシートから $200^\circ\text{C}$ の熱板で成型するとこの伸びきつたゴムの性質が失われ、通常のゴム成型シートとなるがこの試料の伸長〜張力テストをテンシロンUTⅡ型万能引張試験機で行うと第7図および第8図の如くなる。

なお、カーブの途中の破線および実線はヒステリシスループを示すものでTFE/VdF硬質セグメントのものはかなりの塑性変形を起していることがわかる。

すなわち、室温ではポリマー分子の切断が主として生じ、劣化するが、 $100^\circ\text{C}$ 以上の高温で素練りを行うことにより、成型ゴムの加硫物としての張力特性が改良された。なお、このシートはジメチルアセトアミドに可溶であつた。なお、充填剤としてカーボン黒(MT-カーボン)、酸化マグネシウムを熱ロールで混合するか、あるいは凝析時に混合して配合すると強度の増大が認められた。

#### 実施例 12

(1) 実施例11(1)と全く同じ前操作であるが、開始剤のAPSは3重量%水溶液として $10 \text{ ml}$ を圧入して重合を開始した。約1時間の誘導時間の後圧力降下が始まり、以後1.8時間反応を継続した。なお、7時間の時点においてAPSの0.5重量%水溶液 $10 \text{ ml}$ を圧入したが、重合速度は僅かに加速された程度では重合中一定であつた。生成デイスパーション中の固形物含有量は11重量%であつた。

(2) 同反応槽に(1)で得られたデイスパーション $500 \text{ ml}$ と純水 $500 \text{ ml}$ を入れ、前操作は(1)と同様にした後、APSの0.2重量%水溶液 $10 \text{ ml}$ を圧入して重合を開始した。重合速度は(1)より粒子数が希釈減少しただけ遅くなつた。4時間毎にAPSの0.2重量%水溶液 $5 \text{ ml}$ を圧入するやり方で14時間反応させたのち急冷、放圧

47

して重合を停止した。生成デイスパーション中の固形物含有率は20.8重量%で、これを氷結凝析、水洗、乾燥して得られるゴム状ポリマーのメチルエチルケトン溶剤での極限粘度 $[\eta]$ は1.09であつた。

- (3) 同反応槽に(2)で得られたデイスパーション400mlと純水600mlを入れ、空間をTFEで充分置換後、室温で攪拌下に9.5kg/cm<sup>2</sup>Gまで加圧し、続いてTFE/エチレン(55/45モル比)混合モノマーで13.5kg/cm<sup>2</sup>Gまで加圧後、70℃に速やかに昇温し、APS 0.1重量%水溶液10mlを圧入した。圧力降下が始まるので15.5~16kg/cm<sup>2</sup>Gの範囲でTFE/エチレン(55/45モル比)混合モノマーを追加圧入しながら3時間反応を継続した。この間次第に重合速度の低下が認められた。生成デイスパーションの固形物含有量は8.8重量%で、これを氷結凝析、水洗、乾燥して得られるゴム状粉末はアセトンに不溶であつた。なお、TFE/エチレン系ポリマー鎖セグメントの割合は13重量%であつた。このゴム状ポリマーの示差熱分析のパターンは第9図に示す如くで、実施例11のPVdF硬質セグメント化の場合に比して結晶化温度の低下は著しくはなく、TFE/エチレン系ポリマー鎖セグメントとHFP/VdFポリマー鎖セグメントとの相溶性は比較的乏しいものと思われる。

また、260℃で熱板成型後、徐冷して得られた0.6mm厚さのゴムシートより調製したダンベル形試料を前記と同じ引張試験機により引張試験(10cm/min)を行つたところ、第10図の如きヒステリシスループと伸長比~張力マスタークラブを示した。

なお、本例では熱ロール処理による加硫ゴムとしての張力の特性改善効果はあまり見られなかつた。

#### 実施例 13

- (1) 3000ml内容積耐圧反応槽に純水1500ml、パーフルオロオクタン酸アンモン7.5gを入れ、内部空間をTFE/VdF(10/90モル比)混合ガスで充分置換後、6FI 0.5ml(25℃)を注入し、80℃で攪拌下に15kg/cm<sup>2</sup>Gに加圧、APS 0.2重量%水溶液40mlを圧入した。直ちに圧力降下が始まるので

48

14~16kg/cm<sup>2</sup>Gの圧力範囲で8時間反応を継続させた。この間重合速度はほぼ一定であつた。生成デイスパーション濃度は9.8重量%、ポリマー粒子は平均径0.036μの球状であつた。

- (2) (1)と同じ反応槽に(1)で得られたデイスパーション400ml、純水600mlを入れ、内部空間を充分TFEで置換後、70℃において2kg/cm<sup>2</sup>Gに加圧し、0.1重量%APS水溶液10mlを圧入して重合を開始した。2時間ののちに圧力が1.3kg/cm<sup>2</sup>Gまで低下したところで急速降温、放圧し、重合を停止した。生成物は白色デイスパーションであるが、かなりの量の凝析物があつた。デイスパーション部分を氷結凝析、水洗、乾燥して粉末状ポリマーを得たが、このものはPTFEの微粉末に近い粘着性を有していた。デイスパーション粒子を電子顕微鏡で観察すると平均径0.065μの球状粒子で表面は(1)の粒子に比し、若干の凹凸がある様に見えた。アセトンでソックスレー抽出を18時間行つた結果、48%のアセトン可溶成分が回収され、これはPTFEセグメントを殆んど含有していなかつた。抽出残分は僅かに乳白色であるが透明なシートを与えるポリマーで抽出量よりかなり硬質となる。抽出残分の示差熱分析パターンを(1)のポリマーと参考例8のPTFEとをデイスパーションブレンドして得た混合物のそれと比較すると第11図の如くである。

第11図中、AはVdF/TFE系コポリマーに固有のもので、b、BはVdF/TFEコポリマーとPTFEの相溶比あるいは共晶比した部分のVdF/TFE系コポリマー鎖セグメントに基づくピーク、cはbに相当する部分のPTFEセグメントに基づくピーク、d、DはPTFE単独のピークと解釈できる。Bに繰返し融解、結晶化を行うと次第に消滅して鎖線の如くなるが、本例のものは不変である。ブレンド物はPTFEの融点以上の温度でもよく混練しても不透明なシートしか与えないのに、本例のポリマーは透明なシートとすることができるが、これはブロックポリマーがマイクロ相分離を支え、マクロ相分離する傾向を抑制しているためと考えられる。

X線回析の結果ではVdF/TFE系コポリ

マーとPTFEそれぞれに特有の回析像を重ねただけのパターンで、特に示差熱分析で現われた特異なピークに相当する結晶構造の存在を示すパターンは得られなかつた。また、実施例11で述べたセグメント化ポリマーの融解、結晶化温度の変化において本例のbピークはその融解点上昇の例である。

写真第1図は本例ポリマーを200℃で成型して得たシートを低温で折損しその面を走査型電子顕微鏡で観察したものであるが、ポリマー鎖セグメントの棒状体(PTFEセグメント)が規則的に配列した様子を示すものと考えられる。

#### 実施例 14

参考例6で得られたデイスパージョン70ml、純水230mlを1000ml内容積耐圧ガラス反応槽に入れ、内部空間を窒素ガスで充分置換後、0.5kg/cm<sup>2</sup>Gに加圧し、1,1,2,2-テトラヒドロ-7-トリフルオロメチルパーフルオロオクチルアクリレート12gを注入し、攪拌下に70℃に昇温、続いてAPS 0.1重量%水溶液10mlを圧入した。重合の進行は底部に分散しているアクリレートの消滅とデイスパージョンの白色化で検知され、5時間後は完了した。生成デイスパージョンは弱酸性であるが、希薄なアンモニア水で中和後、80℃にて密栓フラスコ中で12時間処理し、再びアンモニアでpHを8に調整後、この中にガーゼを浸漬、続いてガーゼから液分を振り切つて80℃の乾燥器中にて3時間放置した。このガーゼを45℃の傾斜面におき、スポイドでその表面に水およびn-ヘプタンを滴下したところいずれも流下し去る撥水撥油性を示した。なお、デイスパージョンを氷結凝析、水洗、乾燥して得られた軟質ポリマーはテトラヒドロフラン、アセトン等に可溶で、この溶液で同様に処理したガーゼの撥水撥油性も良好であつた。

#### 実施例 15

(1) 3000ml内容積耐圧反応槽にパーフルオロオクタン酸アンモニウム1g、純水1000mlを入れ、内部空間をHFPガスで充分置換後、4-ヨウド-5-クロロパーフルオロペンテン-1(CF<sub>2</sub>-CF(CF<sub>2</sub>CF(CF<sub>2</sub>Cl)1.8ml(25℃)を注入し、HFPで加圧して80℃にて17.5kg/cm<sup>2</sup>Gとし、続いてVdFにて

20.3kg/cm<sup>2</sup>Gとした。APSの1重量%水溶液50mlを圧入して重合を開始し、以後8時間反応させた。この間圧力降下は1kg/cm<sup>2</sup>G程度であつたが、僅かに乳濁した状態のデイスパージョンが得られた。固形物含量は約2重量%で蒸発乾固して得られるポリマーは粘稠な液状ゴムであつた。このゴムの赤外線吸収スペクトルでは参考例2で述べた920cm<sup>-1</sup>の-CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>Iに起因する吸収が著しく観察され、いわゆるグラフト型セグメント化ポリマーが得られた。このタイプのゴムデイスパージョンは枝分れ多ヨウ素化ポリマー分子よりなり、いわゆるグラフト型セグメント化ポリマーの基本アイオダイドとして利用される。

(2) 1000ml内容積耐圧反応槽に(1)で得られたデイスパージョン100ml、純水200mlを入れ、窒素にて空間を充分置換後、0.5kg/cm<sup>2</sup>Gに加圧した状態でジイソプロピルパーオキシジカーボネート1mlを室温で注入、続いて室温で30分間よく攪拌し、徐々に昇温して1時間で60℃とした。その後13時間その温度でこのまゝ攪拌下に放置した。

反応後のデイスパージョンはパーオキシサイド臭は既になかつた。(1)のゴムと比較して920cm<sup>-1</sup>近辺の赤外線吸収スペクトルを第12図に示すがヨウ素がほぼ完全に除去されたことがわかる。

なお、4-ヨウド-5-クロロパーフルオロペンテン-1はパーフルオロペンタジエン-1,4に塩化ヨウ素を付加することにより得られ、B.P. 54.5℃/5.0mmHgの液体(室温)で、比重は2.13(20℃)である。赤外線吸収スペクトルでは1780cm<sup>-1</sup>に500~4000cm<sup>-1</sup>の範囲で最も強い二重結合に基づく吸収を有する。

#### 実施例 16

(1) 3000ml内容積耐圧反応槽にパーフルオロビニル酢酸3.5g、純水900mlを入れ、内部空間をHFPガスで充分置換後、80℃で攪拌下に2.0kg/cm<sup>2</sup>Gまで、続いてVdF/HFP/パーフルオロビニル酢酸(77.3/22/0.7モル比)の混合モノマーで10kg/cm<sup>2</sup>Gまで加圧し、APS 2.9gを純水100mlに溶解して圧入することにより重合を開始した。直ち

51

に圧力降下が始まったので9.5~10.5 kg/cm<sup>2</sup> Gの圧力範囲に保持する様上記三元混合モノマーで追加圧入する方法で、2.5時間継続後急速降温、放圧して重合を終了した。生成デイスパージョンの固形物含有量は32重量%でHCl

(2) 3000 ml内容積耐圧反応槽にパーフルオロオクタン酸アンモニウム7.5 g、純水1400 mlを入れ、内部空間をVdF/HFP(45/55モル比)混合モノマーで充分置換後、5-クロロ-4-ヨウドパーフルオロペンテン-1(室温)1 mlを注入し、80℃で攪拌下に上記混合モノマーで15 kg/cm<sup>2</sup> Gに加圧、APS 1 gを純水100 mlに溶解して圧入し、重合を開始した。直ちに圧力降下が始まったので、13~15 kg/cm<sup>2</sup> Gの圧力範囲にVdF/HFP/5-クロロ-4-ヨウドパーフルオロペンテン-1(78/21.5/0.5モル比)混合モノマーを追加圧入して保持し、4.5時間反応させた。

生成デイスパージョンの固形物含有量11.5重量%、氷結凝析、水洗、乾燥後、得られるゴム状ポリマーのメチルエチルケトンを用いた極限粘度(η)=0.27 (dl/g, 35℃)であつた。

(3) (2)の反応槽に(2)で得られたデイスパージョン500 ml、純水500 mlを入れ、内部空間をVdF/HFP(45/55モル比)混合モノマーで充分置換後、80℃で攪拌下に15 kg/cm<sup>2</sup> Gに加圧し、APSを添加することなく反応を開始した。反応速度は約1/3になるが、圧力低下をVdF/HFP/4-ヨウド-5-クロロパーフルオロペンテン-1(78/21.5/0.5モル比)混合モノマーで補充しながら8.5時間反応を継続した。この間開始後1時間と4時間にAPS 0.2重量%水溶液10 mlを圧入し、僅かの反応速度低下を補正した。得られるデイスパージョン中の固形物含有率は19.5重量%、氷結凝析、水洗、乾燥して得られるゴム状ポリマーのメチルエチルケトンを用いた極限粘度(η)=0.59 (dl/g, 35℃)であつた。

(4) (3)で得られたデイスパージョン500 ml、純水500 mlを同じ反応槽に入れ、TFE/エチ

52

レン(85/15モル比)混合ガスで空間を充分置換後、80℃で攪拌下に同ガスで15 kg/cm<sup>2</sup> Gに加圧し続いてAPSの0.2重量%水溶液10 mlを圧入して重合を開始した。12分後、0.1 kg/cm<sup>2</sup> Gの圧力降下が生じ、こゝで急速降温、放圧して重合を停止した。氷結凝析、水洗、乾燥してゴム状のポリマーを採取した。

(5) (1)で得られたゴム100部に酸化銀3部をロールで配合すると古に酸化銀では若干黒褐色味を帯びたシートとすることができる。赤外線吸収スペクトルによると1770 cm<sup>-1</sup>の-COOHに基づく吸収がほぼ完全に1640 cm<sup>-1</sup>に移ることから-COOAgとなつたことがわかる。次に(3)で得られたゴム100部を同様に混練する。得られたゴムシート片12 gをアルミニウムフオイルで覆つた70 mm径の金型間にはさみ、まず無荷重下に150℃で30分、のち30 kg/cm<sup>2</sup> Gの加圧下に250℃にて18時間加熱した。得られたシートは褐色であつたが、加硫ゴムとしての性質を示し、アセトンには膨潤するが溶解はしなかつた。

#### 実施例 17

1) 内容積200 mlの耐圧グラスライニング反応槽に水50 ml、パーフルオロビニル酢酸(CF<sub>2</sub>=CF-CF<sub>2</sub>-COOH)10 ml(20℃)、4-ヨウド-5-クロロパーフルオロペンテン-1(CF<sub>2</sub>=CF-CF<sub>2</sub>-CF(CF<sub>2</sub>Cl)Cl)0.2 ml(20℃)、APS 0.1 gを入れ、内部空間をVdFで充分置換後、60℃にて29 kg/cm<sup>2</sup> Gに加圧した。若干の誘導時間後圧力低下が起るのでVdFで再加圧する方法で、以後3時間継続し、冷却、放圧して重合を終了した。生成物は若干粘稠で透明な水溶液であり、塩酸によつてポリマーを凝固して取り出すことができた。

これは再び水に溶解させられるので、この手法で未反応の酸と分離精製した。ポリマー得量は6.9 gでパーフルオロビニル酢酸の含有量は42モル%であつた。

2) 同じ反応槽に1)で得られた溶液10 ml、パーフルオロビニル酢酸7.5 ml、純水50 ml、APS 40 mgを入れ、1)と同様に操作して4.2時間後に重合を終了した。生成物は可成高粘度であるが、透明な水溶液であつた。1)と同様にして精製すると、ポリマー得量6.7 gで酸の含

53

有量は41モル%であつた。

- 3) 2)で得られた溶液10mlを添加する以外は2)と同様にして8時間後に重合を終了した。生成物は非常に粘稠な透明水溶液で、ポリマーの得量8.1g、酸の含有量は39モル%であつた。
- 4) 3)で生成した水溶液20mlを約100mlに水で希釈し、これを激しく攪拌しながら4規定の塩酸を滴加してポリマーを沈澱せしめた。所要塩酸は約20mlであつた。沈澱したポリマーは柔軟なゲル状であつたが、塩酸を包含しているので圧縮して液分をしぼりとり、再び純水100mlを添加して溶解した。かくしてこの操作を3回繰返したのち、ポリマーを少量の水ですくぎ60℃にて数時間乾燥した。塩酸臭がなくなつたところでこれを50mlの純水に溶解し、純窒素にて30分間バツブルさせたのちAPS 5mgと共に1)~3)の反応槽に入れ、内部空間をVdFで充分置換後、30℃において10kg/cm<sup>2</sup>に加圧して重合反応を行つた。圧力低下をVdFで補充しながら2.5時間継続後、放圧によつて重合を停止した。生成物は若干白濁した半透明の粘稠液であつた。これは静置により固形物は沈澱しなかつた。

この液をスポイドでガラス板上にひろげ、60℃の乾燥器中で水分を蒸発させると無色透明の膜がガラス板に密着した状態で形成された。この表面に純水をふりかけると膜の厚さにもよるが直ちに膨張を始め、数分後には面積が約5倍にもなつた。続いてこの表面に4規定の塩酸一滴を落とすと殆んど瞬間的に収縮しては元の面積に戻つた。同様の現象は10重量%の食塩水によつても多少速度は遅いが起ることがわかる。こゝで得られる膜は可成の強度を有しており、フィルムあるいは繊維状として筋肉組織類似のメカノケミカル系を構成し得、たとえば河川水と海水の間で作動するエンジンの構成要素としての有用性がある。また適当な電氣的、化学的、機械的のメカニズムによつて人工の動物組織(たとえば義手足、臓器など)作ることもできよう。

上記膜はガラス板上で一旦200℃に加熱し、100℃まで徐冷する方法で硬質セグメントの固定を充分に行うと純水をふりかけても殆んど膨張しないが、親水性、強伸度の非常に高いフ

54

イルムとすることができ、イオン交換膜として有用である。4)において重合したVdFのポリマー鎖セグメントの占める割合によつて上述の膜の膨潤の程度、強伸度等を調節することができた。

本例ではVdFを使用するので強アルカリに耐する抵抗性が不良であるが、親水性ポリマーとしてTFE/CF<sub>2</sub>=CF<sub>2</sub>COOHあるいはTFE/CF<sub>2</sub>=CF<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>COOHの如き系を使用し、硬質セグメントとしてPTFE、パーフルオロエチレン/プロピレンコポリマー、TFE/パーフルオロアルキルビニルエーテルコポリマー等を使用すると耐アルカリ、耐酸化性の優れた同様のポリマーおよび構造体を得ることが可能である。

#### 15 図面の簡単な説明

第1図はX線回折グラフで、aは通常のPVdF、bは実施例9の(1)のポリマー、cは実施例9の(2)のポリマー(破線は溶液キヤステイングフィルム)のパターンを示す。第2図は本発明に係る熱板成型シートの伸長比張力曲線(25℃)を示すグラフで、肩の数字はゴムセグメントの全体に対する重量%を示す。なお、肩数0のもののは実施例8の1)で得られたポリマーで他は実施例9のポリマーである。また、矢印はそこで破断の起つたことを示す。第3図は示差熱分析の昇温および降温パターンを示すグラフで、5は実施例11の5)で得られるゴム、6は実施例11の6)で得られるゴムについてのものである。なお、昇降温速度は10℃/min。第4図はブロックセグメント(重量%)に対する融点aおよび結晶化温度ピークbの変化を示すグラフで、昇降温速度は10℃/minである。第5図は実施例11の5)で得られたポリマーのPVdFセグメントを充分結晶化させた試料についてX線広角回折Aと小角散乱Bのパターンを示すグラフである。第6図~第8図は試料の伸長~張力テストの結果を示す伸長比~張力曲線で、ただし温度23℃、引張速度10cm/minである。なお、3~7は各試料を示す。第9図は実施例12で得られるゴム状ポリマーの示差熱分析のパターンを示すグラフで、ただし昇降温速度は10℃/minである。第10図は実施例12のダンベル型試料の伸長比~張力曲線である。第11図は示差熱分析パターンを示すグラフで、1は実施例13における抽出残ポリマー、

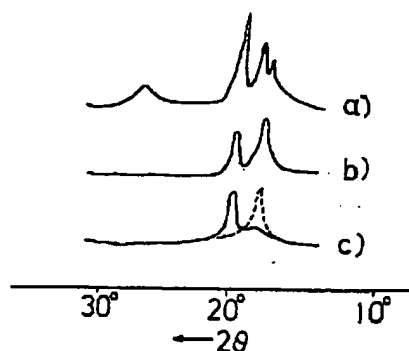
55

Ⅱはブレンドポリマーのパターンを示す。なお、昇降温速度は $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ である。第12図は実施例15における赤外線吸収スペクトルを示すグラフで、aはヨウ素を含有しない同組成ゴム、b

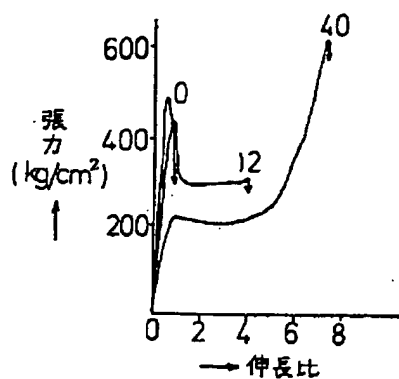
56

は2)で得られたゴム、cは1)で得られたゴムのスペクトルを示す。写真第13図はP(TFE/VdF)-PTFEセグメント化ポリマーの走査型電子顕微鏡写真(倍率2万倍)である。

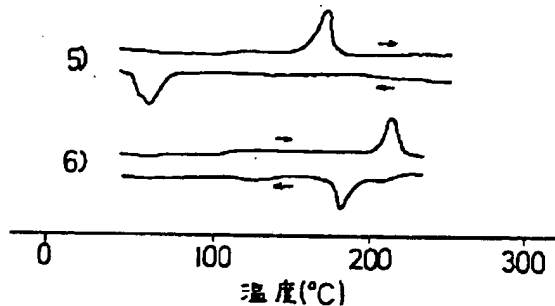
第1図



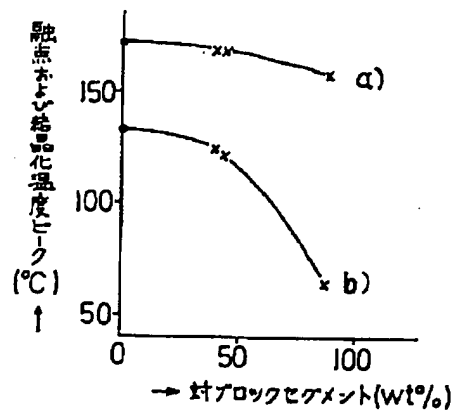
第2図



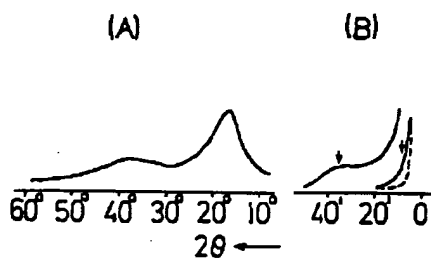
第3図

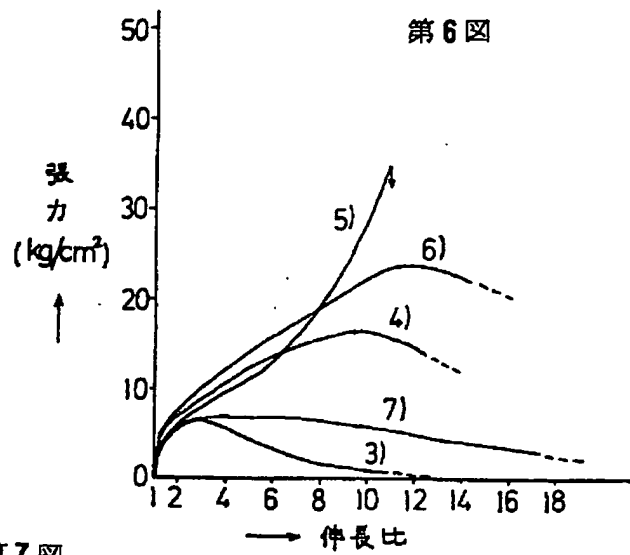


第4図

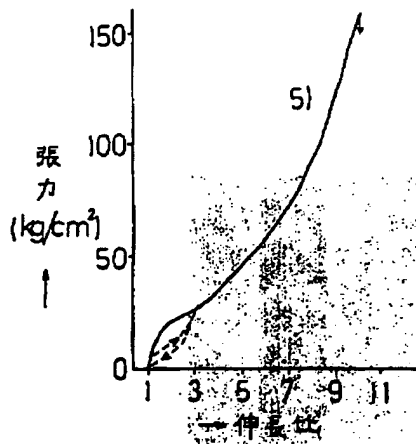


第5図

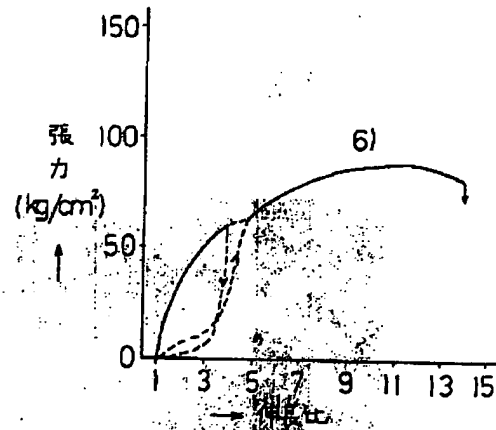




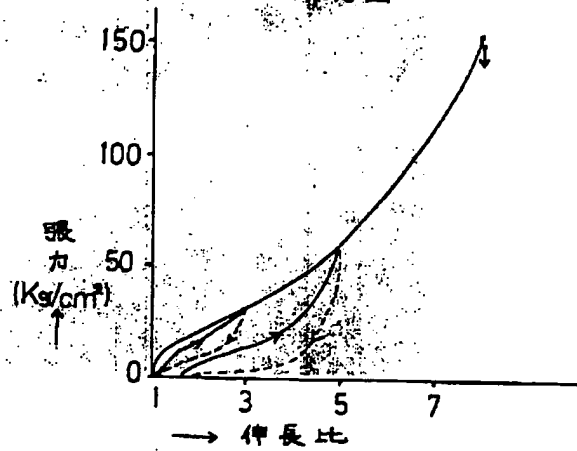
第7図



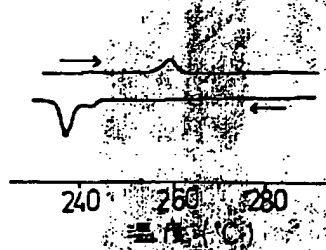
第8図



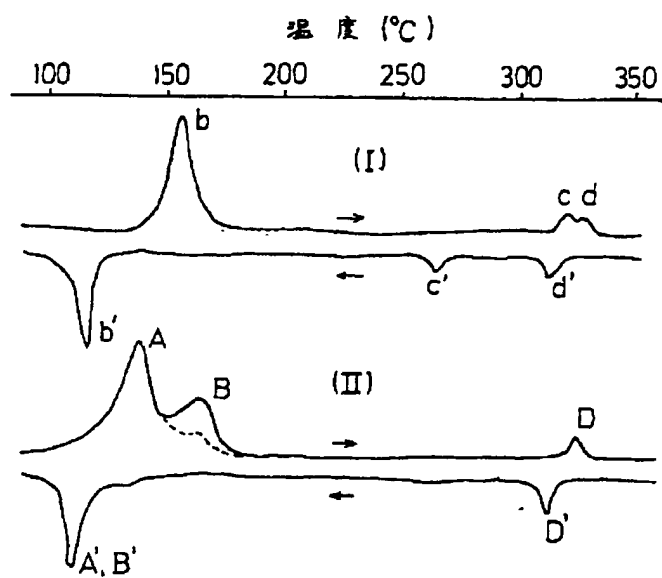
第10図



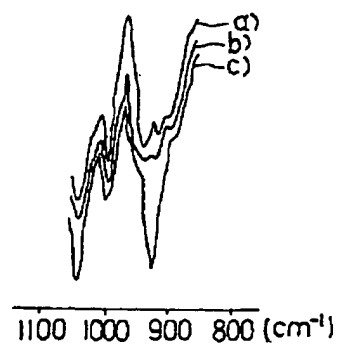
第9図



第11図



第12図

図面に代わる  
写真

第13図

